

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 6 月 6 日 (06.06.2002)

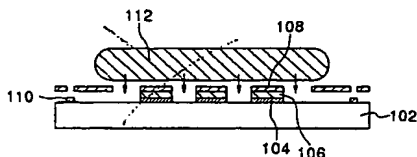
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/45113 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01J 9/02, 1/304, 31/12 Fuminori) [JP/JP]. 岡田裕子 (OKADA, Yuko) [JP/JP]. 富張美徳 (TOMIHARI, Yoshinori) [JP/JP]. 小沼和夫 (KONUMA, Kazuo) [JP/JP]. 岡本明彦 (OKAMOTO, Akihiko) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10276
- (22) 国際出願日: 2001 年 11 月 26 日 (26.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 稲垣 清, 外 (INAGAKI, Kiyoshi et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町37 林道ビル五階 扶桑特許事務所内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-362395  
2000 年 11 月 29 日 (29.11.2000) JP  
特願 2000-367341 2000 年 12 月 1 日 (01.12.2000) JP  
特願 2001-337441 2001 年 11 月 2 日 (02.11.2001) JP
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤文則 (ITO, 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PATTERN FORMING METHOD FOR CARBON NANOTUBE, AND FIELD EMISSION COLD CATHODE AND METHOD OF MANUFACTURING THE COLD CATHODE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブのパターン形成方法および電界放出型冷陰極とその製造方法



(57) Abstract: A pattern forming method for carbon nanotube (106) capable of forming a pattern by wet-etching a carbon nano-tube (106) by a transfer method, comprising the steps of using a solution dissolving a binder used for the transfer method as a solution used for wet etching and, during the wet etching, rubbing off the entwined carbon nanotube (106) with cloth-like substance (112); a pattern forming method for carbon nanotube (106) capable of forming a pattern by using a dry etching method, comprising the step of using, as a mask, a metal film or the film of a substance not damaged at the time of dry-etching and not damaging the carbon nanotube (106) at the time of removal, whereby a fine carbon nanotube pattern with excellent flatness can be formed.

[続葉有]



---

(57) 要約:

転写法によりカーボンナノチューブ（１０６）をウエットエッチングしてパターンを形成するに当たり、ウエットエッチングに用いる溶液として転写法に用いたバインダーを溶解する溶液を用いるとともに、ウエットエッチングの際には絡まりあったカーボンナノチューブ（１０６）を布状物質（１１２）によって擦り落とす。また、カーボンナノチューブ（１０６）をドライエッチング法を用いてパターンニングするに当たり、マスクとして金属膜又はドライエッチング時にダメージを受けない物質であり、除去時にカーボンナノチューブ（１０６）にダメージを与えない物質の膜を用いる。微細で平坦性が良好なカーボンナノチューブパターンを形成する。

## 明細書

カーボンナノチューブのパターン形成方法および電界放出型冷陰極とその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、カーボンナノチューブを含むカーボン微細構造材料のパターン形成方法、カーボンナノチューブを用いた電界放出型冷陰極、電界放出型冷陰極の製造方法、及び、電界放出型冷陰極を用いた平面画像表示装置に関する。

## 10 背景技術

カーボンナノチューブは、化学的、機械的に強靱であることが知られており、電子源の材料としても注目されている。カーボンナノチューブは、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面をチューブ状に丸めた円筒が1個または複数個入れ子状になったものであり、外径がnmオーダーで長さが $\mu\text{m}$ オーダーの極めて微小な管状物質である。円筒が1個のものがシングルウォールナノチューブ、円筒が複数個入れ子状になったものがマルチウォールナノチューブと呼ばれている。

カーボンナノチューブの生成方法としては、アーク放電法、CVD法、レーザーアブレーション法などが知られている。生成されたカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ以外の炭素の微粒子などの不純物と混じった煤状のものである。特にアーク放電法により形成されたシングルウォールナノチューブおよびマルチウォールナノチューブでは、生成の過程で触媒金属、たとえば鉄、ニッケル、コバルト、イットリウム、ランタン等を必要とするために、金属微粒子も含まれた煤状のものである。ここでは、炭素の微粒子などの不純物や生成の過程で生じる触媒金属等の金属微粒子をナノパーティクルとよぶ。

アーク放電法によるカーボンナノチューブの精製過程は、放電時にまず触媒金属微粒子表面にアモルファスカーボンが被覆され、被覆されたアモルファスカーボンよりナノチューブが複数本成長し、他のナノチューブと互いに絡み合っている。形成後の触媒金属では

表面がアモルファスカーボン薄膜で被われている。また、炭素微粒子も放電中に形成され、ナノチューブに付着するものがあり、場合によっては複数本が炭素微粒子を介して結合している。このように微粒子によってカーボンナノチューブが絡み合っている。

- 5 上記アーク放電法により生成したカーボンナノチューブからこれらナノパーティクルを比較的容易に除去することができる。炭素微粒子は酸素雰囲気中短時間で、たとえば大気中450℃程度において15分でナノチューブの劣化を生じさせずにほぼ除去できる。これは、不完全な炭素原子間の結合を多く持つ炭素微粒子が酸素と反応しやすく、選択的に炭素微粒子が酸化除去されるものである。

- 10 さらにこの工程により、触媒金属表面を被うアモルファスカーボンが除去され、触媒金属が表面に露出する。この触媒金属、たとえばコバルト、イットリウム、鉄、ニッケル、ランタンは上記熱処理後、たとえば35%程度の塩酸で2時間以上処理することにより除去できる。熱処理により表面を被ったアモルファス状の炭素薄膜が除去されたため酸処理でエッチングできる。このようにナノパーティクルを除去したカーボンナノチューブを精製されたカーボンナノチューブと呼ぶ。

- 15 カーボンナノチューブを電子源として使用するためには、上記煤状のカーボンナノチューブをカーボンナノチューブ膜として基板上に形成する必要がある。特に、フィールドエミッションディスプレイ(FED)の電子源として使用するためには、カーボンナノチューブ膜の微細なパターン形成が必要である。

- 20 カーボンナノチューブを用いたFEDではカーボンナノチューブ膜を用いたカソード上部に電子を引出すゲート電極が位置し、さらに上部には赤、緑、青の蛍光体が付与されたアノードが配置される。このようにカソード、ゲートおよびアノードよりなる構造を三極管構造という。ゲートに電圧を印加してカソードであるカーボンナノチューブより電子を引出し、アノードに照射して蛍光体を発色させるが、カソード上に絶縁膜を形成し、カソード孔をさらに形成し、絶縁膜上の孔の周辺にゲート電極を形成することにより、ゲート  
25 に電子が注入しない構造を形成することができる。FEDではさらに前記三極管構造を複数形成して、基本的に独自に動作させて画像を表現するが、そのためにカーボンナノチュ

ープ膜の微細なパターン形成が必要で、電氣的に独立して動作させる必要がある。なお、アノード電極はFEDの対面ガラスに別途形成するため、以下三極管構造とは主にカーボンナノチューブより構成されるカソード、絶縁膜およびゲート電極より構成される構造をさす。

- 5      カーボンナノチューブを膜として所定のパターンに形成する方法として、特開2000-203821号には、基板上に所定のパターンに粘着テープを用いてパターンニングしたものを、カーボンナノチューブを分散させた溶液中に入れ、溶液を自然蒸発させることにより基板上にカーボンナノチューブを堆積させた後、粘着テープを剥離することにより所定パターンのカーボンナノチューブフィルムを得る方法が開示されている。より具体的に
- 10    は、所定のパターンに粘着テープが被着された銅板を、カーボンナノチューブを分散させた溶液とともにピーカーに入れ、溶液を蒸発させることによってカーボンナノチューブを銅板上に積層させ、最後に粘着テープを剥離することにより、パターンを形成している。

- 特開平6-252056号には、カーボンナノチューブをレジスト中に分散させて基板に塗布し、所定のパターンに感光、現像した後、固定材料をカーボンナノチューブ上に付
- 15    着させることで、基板にカーボンナノチューブを固定し、さらにレジストをリフトオフすることで、カーボンナノチューブと固定材料だけを残す方法が開示されている。

SID '99 Digest, p1137 (1999) および SID '00 Digest, p329 (2000) には、カソード金属配線上にカーボンナノチューブをスクリーン印刷で形成する方法が報告されている。

- Feng-Yu Chuang, SID00 Digest, p329 (2000) には、FEDの電子源として、カーボンナノ
- 20    チューブとバインダーを含んだスラリーをスクリーン印刷により形成する方法について記載されている。

- 特開2000-203821号に示されたCNT層の方法によると、カーボンナノチューブは直径が数nm~数十nmで長さが数 $\mu$ mの非常にアスペクト比の高い管状物質であるために複雑に絡まり合っており、粘着テープを貼り付けた基板上に自然蒸発により堆積
- 25    させたカーボンナノチューブは、テープを剥離する際に端が絡まったり、めくれたり、はみ出したりしてきれいなパターンを形成することができないという問題があった。すなわ

ち、カーボンナノチューブは数 $\mu\text{m}$ の長さがあるために、自然蒸発させる際に、基板上のカーボンナノチューブと粘着テープ上のカーボンナノチューブが絡み合って堆積されることになり、粘着テープを剥離することにより、基板上のカーボンナノチューブも同時に剥離されるか、粘着テープを剥離した部分にカーボンナノチューブが残るものであった。また、自然蒸発により形成されたカーボンナノチューブ膜は溶媒が均一に蒸発しないことから、平坦なカーボンナノチューブ膜を得ることは困難であった。

特開平6-252056号の方法によると、カーボンナノチューブをレジストに分散させてパターニングをするので、感光しなくなることを防止するためにカーボンナノチューブの含有量をあまり高くはできず、そのため得られた膜中のカーボンナノチューブの密度が低下してしまうという問題があった。

SID '99 Digest, p1137 (1999) および SID '00 Digest, p329 (2000) に報告されたスクリーン印刷を用いてパターンを形成する方法では、スクリーン印刷を行うにはインク化するために溶剤やバインダーと混合する必要があるため、この方法では、前記特開平6-252056号と同様に得られた膜中のカーボンナノチューブの密度が低下してしまうものであった。また、インク中の溶剤を揮発させる際に均一に揮発させることは難しく、溶剤の抜けた部分に空洞が生じることなどにより、カーボンナノチューブ膜に微小な凹凸が生じるという問題があった。

Feng-Yu Chuang, SID00 Digest, p329 (2000) に記載されたスクリーン印刷方法では、数100 $\mu\text{m}$ 程度のパターンの形成は可能であるが、数10 $\mu\text{m}$ 以下の微細なパターンの形成は困難であった。

CNTをフィルム状に成膜するための転写法が、例えば Science Vol.268(1995)の845頁及び Science Vol.270(1995)の1179頁に記載されている。この転写法では、溶液中にCNTを分散させたCNT懸濁液を、0.2 $\mu\text{m}$ のポアサイズを有するセラミックフィルタでろ過し、フィルタ上に残留したCNTによる膜の裏面を基板上にプレスした後に、フィルタのみを引き剥がす。これにより、CNTを含む薄膜が基板上に形成される。

また、特願平11-260249号には、CNTと導電性ペーストとを混合し、スクリーン印

刷によってCNT層を形成する電界放出型冷陰極の製造方法が記載されている。また、特願平 11-145900 号には、CNTとエタノールとの懸濁液又はCNTとバインダ（レジストや水ガラス）との混合液を滴下、塗布（スピコート）、又は噴霧させることによってCNT層を形成する電界放出型冷陰極の製造方法が記載されている。更に、Applied Physics Letter Vol76 (2000)、1776 ページには、基板上にNiを形成し、その上部にCVD (Chemical Vapor Deposition)によって高配向のCNT層を形成する電界放出型冷陰極の製造方法が記載されている。

上述のように形成されたCNT層をディスプレイに適用する際には、電子源としてのカソード（エミッタ）にCNT層が用いられる。アノード電極及びその近傍に蛍光体が配設された2極管構造では、Appl.Phys.Letters、Volume72、p.2912、1998に記載されるように、相互に対向するアノード電極とエミッタとの間に例えば300Vの電圧を印加し、アノード電極側の蛍光体にエミッタからの放出電子を当てて励起させ光を放出させることにより、ディスプレイに文字等を表示する。

図12に、3極管構造の画像表示装置の一例を示す。この3極管構造では、電界放出型冷陰極に、CNTを用いたエミッタ214bを使用しており、エミッタ214bとアノード電極212との間にゲート電極層208（グリッド電極）が配設されている。ガラス基板206上には、導電性基板又は導電層205が形成され、導電層205上にCNT層214が堆積され、CNT層214上にゲート絶縁層207を介してゲート電極層208が形成されている。ゲート電極層208及びゲート絶縁層207を貫通するゲート開口209によりCNT層214の一部が露出して、エミッタ214bをなしている。CNT層214及びゲート電極層208等を含むガラス基板206の上方には所定の距離をあけてアノード電極212が配置され、双方の間の空間は真空中に保持される。

上記3極管構造では、CNT層214に負電位を、アノード電極212及びゲート電極層208に正電位を夫々印加することにより、ゲート開口209内に露出したエミッタ214bからアノード電極212に向けて電子を放出させる。この3極管構造の電界放出型冷陰極では、エミッタ214bからの放出電子量をゲート電極層208とエミッタ214

ｂとの間の電界（ゲート電圧）によって制御することができる。エミッタ表面から均一で安定性の高いエミッション電流を低ゲート電圧で得るためには、エミッタ表面の物理的・化学的安定性及び電界集中ポイントである微小突起密度の増大が必須である。

上記３極管構造を用いてFED等の平面画像表示装置を製造する場合には、CNT層上に絶縁膜を形成した後、エッチング溶液やエッチングガス等を用いて絶縁膜に開口を形成するが、エッチング溶液やエッチングガスの影響でCNT層の表面付近で直立するCNTが消失して、良好な電界集中特性が損なわれることがある。

図１３に従来の製造方法で製造されたCNT層を示す。この製造方法では、バインダ溶液中にCNT 215を分散させた混合液を基板206表面の導電層205上に塗布し、基板206側とCNT 215との付着力を高めつつCNT層216を形成する。この方法では、CNT層216表面の殆どのCNT 215が、バインダ溶液の粘性及び表面張力で基板表面に向かって倒れ、或いは、バインダ内に埋没する等で直立状態が損なわれ、低電圧下での均一なエミッション特性の実現が極めて困難である。

バインダは、主に、レジスト、水ガラス、及びアクリル樹脂等の絶縁物で構成されることが多く、この絶縁物によりCNT層216の表面が被覆されると、電子放出時の電子の表面障壁が実質的に大きくなってエミッション効率が著しく低下する。このため、基板206とCNT層216との付着力は良好になるものの、CNT 215が直立配向していないエミッタでは、CNT層216を備えたことによる利点を十分に発揮させることはできない。

また、電子放出は基本的に真空中で行われるが、放出電子がアノード電極に射突すると、アノード電極表面に吸着していたガスが電子衝撃脱離によって真空中に再放出する。更に、放出電子が真空中の残留ガスに衝突すると、残留ガスをイオン化する。真空が劣化している場合やアノードからの脱ガスが大きい場合には、局所的に上記反応が連鎖し、放電を引き起こす。これにより、CNTがゲート電極及びアノード電極に飛散し、素子破壊を生じることがある。

上記現象は、基板とCNT層との付着力が弱い場合に多く観察される。例えば、前述し



た Science Vol.268 (1995)の 845 頁に記載される転写法では、バインダを用いていないので、CNT本来の良好なエミッション特性は得られ易いが、付着力が弱いために、放電時にCNT層が損傷を受け易い。

また、特願平 11-145900 号に記載されるCNTとエタノールとの懸濁液を滴下する方法も、焼成時にエタノールが完全に除去されるため、CNTの付着力が低減し、安定したエミッション特性を得ることが難しい。更に、Applied Physics Letter Vol76 (2000)、1776 頁に記載される CVD によるCNT層は、配向性に優れているが、基板との付着が弱く、局所的な放電が発生するとCNT層が損傷を受け易い。また、CVD によるCNT層の成膜には高価な装置が必要であり、高コスト化の原因になる。更に、CVD では高温プロセスが必要であり、大面積化が困難であるので、大画面の平面画像装置の製造には不向きである。

#### 発明の開示

本発明は、前述した事情に鑑みてなされたもので、カーボンナノチューブ膜の微細なパターン形成を容易に行うことができるとともに、平坦性が良くまたパターン端部の形状が良好で、素子間の絶縁における信頼性が向上したカーボンナノチューブパターンを形成することができる方法を提供することを目的とする。

本発明は、また、基板とCNT層との付着力が強く、CNT層を用いながら均一で安定で均一性の高い放出電流を発生させ、良好なエミッション特性を得ることができる電界放出型冷陰極を提供すること、及び、このような特性の電界放出型冷陰極を製造する製造方法を提供することを目的とする。

本発明は更に、前記電界放出型冷陰極を用いた平面画像表示装置を提供することを目的とする。

本発明は、第1の視点において、下記に示すカーボンナノチューブのパターン形成方法を提供する：

(1) 基板上に、もしくは表面の少なくとも一部に薄膜が施された基板上に固着した、バ

インダーを含む絡まりあったカーボンナノチューブを、所定のパターンに形成したマスクを介して除去することによりカーボンナノチューブのパターンを形成する方法であって、カーボンナノチューブの除去に前記バインダーを溶解する溶液を用いるとともに、前記絡まりあったカーボンナノチューブを擦り落とすことを特徴とするカーボンナノチューブの

5 パターン形成方法；

(2) 除去に用いる溶液を布状物質に含ませ、前記布状物質でカーボンナノチューブを滑擦することにより、カーボンナノチューブの除去を行うとともに、カーボンナノチューブを布状物質によって擦り落とす(1)のカーボンナノチューブのパターン形成方法；

10 (3) マスクが金属、ガラスまたはセラミックスからなる(1)または(2)のカーボンナノチューブのパターン形成方法；

(4) カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブである(1)～

(3)のカーボンナノチューブのパターン形成方法；

15 (5) 基板上に、もしくは表面の少なくとも一部に薄膜が施された基板上に固着したカーボンナノチューブの一部を第1のドライエッチング方法にて除去することによりカーボンナノチューブのパターンを形成する方法であって、カーボンナノチューブのパターン形成におけるマスクとして金属膜または前記第1のドライエッチング時にダメージを受けない物質であり、前記マスク除去時にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質の膜を用いることを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法；

20 (6) 前記第1のドライエッチング方法は、酸素雰囲気中で燃焼させる方法であることを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法；

(7) 金属膜がアルミニウム膜、チタン膜、金膜、モリブデン膜、タンガステン膜または銀膜である(5)または(6)のカーボンナノチューブのパターン形成方法；

25 (8) 前記第1のドライエッチング時にダメージを受けない物質であり、除去時にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質の膜が二酸化珪素膜または酸化アルミニウム膜である(5)または(6)のカーボンナノチューブのパターン形成方法；

(9) カーボンナノチューブはシングルウォールナノチューブまたはマルチウォールナノ

チューブである（５）～（８）のカーボンナノチューブのパターン形成方法；

（１０）シングルウォールナノチューブまたはマルチウォールナノチューブはナノパーティクルを除去した精製ナノチューブである（９）のカーボンナノチューブのパターン形成方法；

- ５ （１１）カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブであり、カーボンナノチューブのパターン間に残留したナノパーティクルを該薄膜のすくなくとも一部をリフトオフすることにより除去する（１）～（９）のカーボンナノチューブのパターン形成方法；

- （１２）カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブであり、カーボンナノチューブのパターン間に残留したナノパーティクルを前記第１のドライエッチングとは異なる第２のドライエッチング方法で除去する（５）～（９）のカーボンナノチューブのパターン形成方法；
- 10

- （１３）前記第２のドライエッチング方法がスパッタエッチング、化学エッチング、反応性エッチング、反応性スパッタエッチング、イオンビームエッチング、反応性イオンビームエッチングのいずれか一つで、前記ナノパーティクルのすくなくとも一部を構成する触媒金属を除去する（１２）のカーボンナノチューブのパターン形成方法；及び、
- 15

（１４）カーボンナノチューブ膜はスクリーン印刷法、スプレー法または転写法により形成された（１）～（１３）のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

- 本発明の第１の視点に係るカーボンナノチューブのパターン形成方法によれば、絡まりあったカーボンナノチューブ膜の微細なパターン形成を容易に行うことができるとともに、たとえば転写法では平坦性が良くまたパターン端部の形状が良好で、素子間の絶縁における信頼性が向上したカーボンナノチューブパターンを形成することができる。
- 20

ここで、カーボンナノチューブ（CNT）は、シングルウォール構造及びマルチウォール構造の何れで形成しても良い。

- 25 マルチウォール構造をもつCNTは化学的により強固であるが、シングルウォール構造のCNTは化学的にエッチングしやすい。したがってシングルウォールCNTは工程時間

- が短くなり、高スループット化が可能となる。シングルウォールCNTは、より柔軟に富んでいるため、緻密な膜にでき、表面部分も緻密になる。このため、その上面に金属膜や絶縁膜を形成する際に、被覆性の良好な薄膜形成が可能となる。特にエッチングマスク用の金属膜の場合には、ピンホールがでにくくエッチングによるダメージが少なくなり、
- 5 エミッションの不均一性が抑制されるため、微細化が可能となる。特に、 $800\mu\text{m}$ 以下のピクセルサイズが必要な微細エミッタを用いたフィールドエミッションディスプレイ等の場合には、シングルウォールの方が好ましい。

- 一方マルチウォールCNTは、ナノチューブの径が太く、イオンダメージを受けても、エミッションポイントが多いので、結果としてイオンダメージ耐性がある。そのため、イ
- 10 オンエネルギーの大きい環境でも、長時間使用することが可能となる。このため、構造が大きく、高電圧がかけられる大型ディスプレイや蛍光表示管、マイクロ管にはマルチウォールCNTが好ましい。特に、 $800\mu\text{m}$ 以上のピクセルサイズが必要なエミッタを用いたフィールドエミッションディスプレイ等の場合には、マルチウォール構造の方が好ましい。

- 15 本発明は、第2の視点において、基板上に形成され複数のカーボンナノチューブ（CNT）を含むエミッタを備え、該エミッタに所定の電圧を印加してエミッタ表面から電子を放出させる電界放出型冷陰極において、

- 前記エミッタが、順次に積層されたバインダ層と該バインダ層によって結合されたCNTを含むCNT層とから成る積層構造を有することを特徴とする電界放出型冷陰極を提供
- 20 する。

- 本発明の第2の視点に係る電界放出型冷陰極では、バインダとCNTとが独立に膜形成され、CNT表面がバインダの影響を直接受けることなく清浄なCNT表面を維持できるので、基板とCNT層との付着力を強くすると共に、CNT層表面でのCNTの直立配向を形成し易くすることができできる。これにより、安定で均一性の高いエミッション特性
- 25 を低電圧で実現する電界放出型冷陰極を得ることができる。なお、「直立配向」とは、CNT層におけるCNTの先端部分が基板における法線に対して $50$ 度以下の角度をもつ配

向状態を意味する。電界印加による静電力により直立配向は促進されるが、本発明で言う直立配向は「促進後の状態」である。

ここで、前記積層構造が2つ以上連続して積層されることが好ましい。この場合、たとえば最上層のCNT層が損傷を受けても、その下層のCNT層が表面に現れて新たな電子放出源となるので、特性が劣化しにくいという効果を奏する。つまり、CNT層とバインダ層の積層構造を1回、若しくは2回連続して形成しても、更には、2回を超える回数連続して形成した構造であっても良い。積層の回数が多いほど、損傷に対する特性の安定性が高くなる。

ここで、前記CNT層上にゲート絶縁層及びゲート電極層がこの順に形成され、前記ゲート電極層及びゲート絶縁層の双方を貫通する開口から前記CNT層の表面が露出し、前記ゲート電極層及びエミッタに夫々異なる電圧が印加されることが好ましい。この場合、低いゲート電圧で高いエミッション電流を放出可能であるという効果が得られる。

具体的には、前記バインダ層の膜厚を0.01~1 $\mu$ m、前記CNT層の膜厚を0.1~5 $\mu$ mに夫々設定することができる。この場合、CNT層が基板に対して強固に固着されるため、素子破壊が生じることなく良好なエミッション特性が得られるという効果が得られる。

また、上記のような電界放出型冷陰極を平面画像表示装置に適用することにより、エミッション特性が良好な平面画像表示装置を得ることができる。

本発明は、第3の視点において、基板上に導電層を形成し、  
前記導電層上に、バインダ層と複数のカーボンナノチューブ(CNT)を含むCNT層とをこの順に積層して積層CNT層を形成し、

前記積層CNT層上に、ゲート絶縁層及びゲート電極層をこの順に形成し、

前記ゲート電極層及びゲート絶縁層をエッチング除去して開口を形成し、前記積層CNT層の表面を前記開口内に露出させることを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法を提供する。

本発明第3の視点に係る電界放出型冷陰極の製造方法では、バインダとCNTとを独立

に膜形成することで、CNT表面がバインダの影響を直接に受けることなく清浄なCNT表面を維持できる構造を得ることができるので、基板とCNT層との付着力を強くすると共に、CNT層表面に直立配向したCNTを有するCNT層を得ることができる。これにより、安定で均一性の高いエミッション特性を低電圧で実現できる電界放出型冷陰極が得られる。

ここで、前記積層CNT層の形成工程を連続して2回以上行うことが好ましい。この場合、CNT層の基板に対する付着力を増加させることができる。

また、前記ゲート絶縁層及びゲート電極層の形成工程に先立って、前記CNT層及びバインダ層を焼成する工程を有することが好ましい。この場合、CNT層の基板に対する付着力を更に増加させるという効果が得られる。

本発明は、第4の視点において、基板上に導電層を形成し、

前記導電層上に、ゲート絶縁層及びゲート電極層をこの順に形成し、

前記ゲート電極層及びゲート絶縁層をエッチング除去して開口を形成し該開口内に前記導電層を露出させ、

前記開口を除く前記ゲート電極層上をマスク材で覆い、前記マスク材及び前記開口を通して、前記導電層上に、バインダ材及びカーボンナノチューブ（CNT）をこの順に噴霧して積層CNT層を形成することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法を提供する。

本発明第4の視点に係る電界放出型冷陰極の製造方法では、バインダとCNTとを独立に膜形成することで、CNT表面がバインダの影響を直接に受けることなく清浄なCNT表面を維持できる構造を得ることができる。これにより、基板との付着力が強くCNT層表面に直立配向したCNTを有するCNT層を得ることができ、安定で均一性の高いエミッション特性を低電圧で実現できる電界放出型冷陰極が得られる。

ここで、前記積層CNT層の形成工程を連続して2回以上行うことが好ましい。この場合、CNT層の基板に対する付着力を増加させることができる。

また、前記ゲート絶縁層が、夫々に開口を有する順次に積層された第1及び第2絶縁層を備え、前記第1絶縁層の開口径を、前記ゲート電極層の開口径よりも大きく形成するこ

とも好ましい態様である。この場合、ゲート開口部沿面へのCNTの付着を抑制するという効果が得られる。

好ましくは、前記マスク材の開口径を、前記ゲート絶縁層の開口径よりも小さく形成する。この場合、ゲート開口部沿面へのCNTの付着を更に抑制するという効果が得られる。

また、前記マスク材の開口径を $d$ 、前記マスク材の厚みを $t$ とすると、次式

$$t/d > 1$$

を満たすように前記マスク材を形成することも好ましい態様である。この場合、ゲート開口部沿面へのCNTの付着を更に抑制するという効果が得られる。

また、CNT層形成時に基板を加熱することによって、CNT懸濁液中の溶媒成分の蒸発を促進させることができるため、CNTは溶媒の表面張力を受けにくい。すなわち、表面CNTの直立配向化が促進される。

#### 図面の簡単な説明

図1A～1Dは、本発明の第1の実施形態例の製造方法における工程段階を順次に示す断面図である。

図2A～2Iは、本発明の第2の実施形態例の製造方法における工程段階を順次に示す断面図及び斜視図である。

図3A～3Hは、本発明の第3の実施形態例の製造方法における工程段階を順次に示す断面図及び斜視図である。

図4は、本発明の第5の実施形態例の方法で製造された電界放出型冷陰極の要部を示す斜視図である。

図5A～5Eは、第5の実施形態例の製造方法における工程段階を順次に示す断面図である。

図6は、第5の実施形態例の製造方法におけるCNT層の形成工程の詳細を示す断面図である。

図7は、積層CNT層上にアノード電極を配置してエミッション電流密度を測定した結果を示すグラフ図である。

図8A～8Fは、本発明の第6の実施形態例の方法で製造された電界放出型冷陰極の断面図である。

- 5 図9は、第6の実施形態例の変形例を示す、第1絶縁層の開口径を第2絶縁層の開口径より大きく形成した電界放出型冷陰極を示す断面図である。

図10は、第6の実施形態例の別の変形例を示す、1層の絶縁層の開口における中央部分を広げることで遮蔽効果をもたせた電界放出型冷陰極を示す断面図である。

- 10 図11は、第5及び第6の実施形態例の方法で作製した電界放出型冷陰極のエミッション特性を示すグラフ図である。

図12は、従来の電界放出型冷陰極の一例を示す断面図である。

図13は、従来の電界放出型冷陰極における問題点を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

#### 15 実施形態例1

本発明の実施形態例1の方法を図1A～図1Dを参照して説明する。図1Aは、基板102に形成された導電体配線104上にたとえば転写法によりシングルウォールナノチューブ膜106が形成された状態を示す。

- 20 転写法は、はじめに超音波等を印加してカーボンナノチューブを溶媒中に分散する。これによりナノチューブは微粒子化され、また、分断される。つぎにろ紙上に流し込み、吸引ろ過してカーボンナノチューブ薄膜を形成する。バインダーとしてニトロセルロースもしくはエチルセルロース等を基板に塗布して、ろ紙上のカーボンナノチューブ膜を上下反転して基板に転写する。つぎにろ紙を除去して薄膜を形成する。カーボンナノチューブ膜表面はろ紙表面に接した面であるためにろ紙表面と同等の平坦性となる。

- 25 このカーボンナノチューブ膜は、直径が数nm～数十nmで長さが数 $\mu$ mの非常にアスペクト比の高い管状のカーボンナノチューブ同士やナノパーティクルが複雑に絡まりあっ



ている。

本例では、図1Bに示すように、金属、ガラス、セラミックス等で作られたマスク108を、下地の導電体配線104と合わせるように配置する。ここで、マスクの配置にカーボンナノチューブ領域外の部分に形成した目合わせマーク110を使用することで、容易

5 に導電体配線とマスクの位置合わせが行える。

続いて図1Cに示すように、カーボンナノチューブ膜106の形成に使用したバインダー成分を溶解するエッチング液、たとえばメチルエチルケトンを含ませたガラス繊維等の布状物質112を使用して、滑擦して絡まりあったカーボンナノチューブおよびナノパーティクルを除去し、カーボンナノチューブ膜のパターニングを行う。転写法により得られ

10 たカーボンナノチューブ膜は非常に緻密であるために、マスクで覆われている部分は、エッチング液を含んだ布状物質を用いて滑擦しても、溶解することなく、導電体配線上に固着されたまま残る。図1Dにカーボンナノチューブ膜をパターニングした後の形状を示した。

カーボンナノチューブ膜形成方法として転写法を挙げたが、スクリーン印刷やスプレー

15 法などの方法を用いて形成したカーボンナノチューブ膜に対するパターンの形成でも同様に適用できる。スプレー法は、混合液を噴霧することによってCNT層を形成する技術である。

転写法でニトロセルロース等のセルロース系固着材を用いた場合、溶剤、たとえばメチルエチルケトンは揮発性が高く、膜からの除去が容易で、成膜時吸引されることにより、

20 残留揮発物質が除去される。カーボンナノチューブ膜に電界を印加して電子放出させた場合、残留揮発物質が除去されているため、残留ガスのイオン化が抑制される。そのため、放電による異常放電とそれによる素子破壊が抑制され、ディスプレイの寿命を延命できる。

また、転写法では他の成膜方法と比較してカーボンナノチューブ膜の密度が高くなり、また吸引時に平坦なる紙に接した面が上面になるため、表面が平坦になる。この上に絶縁

25 膜およびゲート成膜を施した場合、他の方法と比較して、安定した三極管構造を形成しやすい。一方、印刷法ではスクリーンにパターンを形成することにより印刷する時点でパタ

ーンを形成することができる。しかし、ペーストを混合する必要がある、しかも転写法と比較してカーボンナノチューブの密度が低く、また表面が荒くなる。この上に絶縁膜およびゲート成膜を施した場合、安定した三極管構造を形成しにくい。以上のことより、転写法により形成したカーボンナノチューブ膜に本発明を用いた場合、良好な素子分離が可能で、安定した三極管構造を形成できる。

また、溶剤を含ませたガラス繊維等の布状物質 112 を使用してカーボンナノチューブおよびナノパーティクルを除去したが、他の方法、たとえば、溶剤を散布しながら、はけやぶらし等により滑擦除去することも可能である。しかし、布状物質では揮発性の高い溶剤を含有し易く、しかも、形状がパターンに従って変形でき、しかも同時に加圧することも可能なため、転写法により作製した試料のような緻密なカーボンナノチューブ膜を除去するのに好ましい。

また、滑擦する際にナノチューブ以外にマスクにも余分な力が加わるため、レジストやテープなどのような変形したり破碎しやすいマスク材ではなく、金属、ガラス、セラミックがよい。特に有機物等が分離してエミッタ部分に残留した場合、FED動作時に、ガス放出がおこり、真空度が劣化し、残留ガスのイオン化が生じ、放電による異常放電がおこる。金属、ガラス、セラミックではこのような問題が生じない。特に金属は強度を保ちながら、薄膜化が可能であり、もっとも好ましい。

精製したカーボンナノチューブ膜も本実施形態例を適用することができる。しかし、精製されたナノチューブでは溶媒を浸した布状物質により滑擦した場合、精製されたナノチューブが溶媒を含有すると膨潤および変形が観測される。そのため、滑擦されたナノチューブの端部が膨れ上がり、また変形しパターンが劣化する。場合によっては乾燥時にひび割れが生じる。一方、精製しないナノチューブは膨潤や変形がほとんど見られない。パーティクルがあるためにナノチューブがからみあい強固な膜となっているためである。

したがって、精製しないナノチューブは精製したナノチューブに比較してコストがかからず、パターンニングの形状の劣化がすくなく、好ましい。

実施形態例 2

本発明の実施形態例2の方法を、図2A～2I5を参照して説明する。図2Aは、ガラス基板102上に金属のカソード配線124をストライプ状のパターンに形成した後の断面図を示している。カソード配線の形成方法としては、たとえば、ガラス基板の全面に蒸着やスパッタ、CVDといった方法で金属膜を形成し、レジストを塗布した後、ストライプ状のパターンに露光、現像し、金属膜のエッチングを行い、その後レジストを剥離する方法が挙げられる。

続いて図2Bに示すように、マルチウォールナノチューブまたはアーク放電により触媒金属を用いて形成したシングルウォールナノチューブ、または触媒金属を取り除いたシングルウォールナノチューブを有機バインダーに混ぜて図2Aの基板全体にカーボンナノチューブ膜126として形成する。カーボンナノチューブ膜の形成方法としては、たとえば転写法などがある。

続いて図2Cに示すように、図2Bのカーボンナノチューブ膜126上に、マスクとなるアルミニウム膜128を形成し、続いて該アルミニウム膜128上にパターン形成するためにレジスト130を塗布する。

続いて図2Dに示すように、上記レジスト130をカソード配線パターン124と合わせてストライプ状に露光・現像を行なう。

続いて図2Eに示すように、上記パターンニングされたレジスト130をマスクに、アルミニウム膜128をエッチングする。

続いて図2Fに示すように、レジストを剥離する。

続いて図2Gに示すように、ドライエッチング装置、たとえば、 $O_2$ プラズマアッシング装置を用いて、表面に露出しているカーボンナノチューブ膜を燃焼させることによって除去する。ここで燃焼とは、試料温度を上げる場合ばかりでなく、基板温度を上げずに活性化した $O_2$ プラズマおよびラジカルで酸化させる方法、つまり、アッシングも含む。

最後に図2Hに示すように、カーボンナノチューブ膜126上のアルミニウム膜をリン酸、特に加熱したリン酸によりウェットエッチングにより除去することで、カーボンナノチューブ膜をカソード配線124上にパターンニングできる。

本実施形態例で形成されたパターン化されたカーボンナノチューブ膜は、パターン化する前のナノチューブ膜と比較して、電子顕微鏡での観測でもミクロな変化は観測されず、同様のエミッション電流が得られ、アルミニウム膜を除去してもダメージがないことが明らかになった。図2 Iには図2 Hの工程における斜視図を示した。

- 5      本実施形態例により得られたカーボンナノチューブのパターンは、アルミニウム膜をマスクとして燃焼して形成しているため、パターン端部におけるカーボンナノチューブ同士の絡まりはなく、良好な形状が得られる。

10      なお、本実施形態例では $O_2$ プラズマアッシングを用いて説明したが、他のドライエッチング方法、たとえば、スパッタエッチング、化学エッチング、反応性エッチング、反応性スパッタエッチング、イオンビームエッチング、反応性イオンビームエッチングによるエッチングが可能である。

15      ガスエッチングもしくはラジカル含有のエッチングは化学エッチングもしくは反応性エッチングで、炭素と反応除去できる酸素、水素等の反応性ガスを用いて、カーボンナノチューブもしくはカーボンを主とするナノパーティクルを除去できる。カーボンナノチューブもしくはカーボンナノパーティクル、触媒金属表面を被うアモルファスカーボンのカーボン結合は6員環もしくは5員環より構成されるが、カーボンナノチューブに比較してカーボンナノパーティクル、触媒金属表面被うアモルファスカーボンの結合は不完全で5員環が多く、反応性ガスに対して反応しやすい。

20      従って、カーボンナノパーティクル、触媒金属表面を被うアモルファスカーボンを含むカーボンナノチューブをパターンニングする場合には、ガスエッチングもしくはラジカルを含むエッチングがより効果的である。さらに、ガスエッチングもしくはラジカルを含むエッチングでは等方性のエッチングであることより、パターンニングするナノチューブの表面ばかりでなく、反応性ガスが表面近傍のナノチューブ、ナノパーティクルの側壁や裏面にも回りこみ、選択的に炭素と反応し、触媒金属以外をすばやく除去できる。後述する触媒金属のみを除去する工程を追加することにより、ナノパーティクルを含有するカーボン  
25      ナノチューブをパターンニングすることができる。反応生成物はたとえば酸素の場合COや

CO<sub>2</sub>などのガスとなるため基板への再付着がなく、表面汚染の問題がない。特に酸素をもちいた燃焼は簡便であり、好ましい。

次に、イオン性のスパッタ効果を用いた場合を検討する。実施形態例2ではパターンニングする時に残したいカーボンナノチューブにたとえばスパッタや蒸着を用いてアルミニウムを被覆するが、カーボンナノチューブの表面は凹凸が大きく、特に凹の内部では十分にアルミニウムを被うことができない場合がある。反応性ガスをを用いた場合には、ガスの回り込みがあり、エッチング時間が長時間の場合、保護膜が十分に被覆していない部分より、カーボンナノチューブがエッチングされる。一方、イオン性のスパッタエッチングをもちいた場合、イオン種の直進性が強く、上面よりイオン種が進入するため、厚い被覆膜の下部に位置するカーボンナノチューブに対してダメージを与えにくい。さらに異方性のエッチングであるため、マスクパターンに忠実にしかも垂直にエッチングできる。したがって、ナノパーティクルのうち特に触媒金素の含有がないカーボンナノチューブ膜を除去するのに好ましく、また微細なパターンニング形成に好ましい。

イオンビームエッチング、反応性イオンビームエッチングではマスクがなく、エッチングすることが可能であるが、ビームを変調する必要がある、面積当たりのプロセス時間が必要である。大面積ディスプレイよりは小型のディスプレイに適している。

なお、本実施形態例ではO<sub>2</sub>プラズマアッシング時のマスクとしてアルミニウム膜を使用した例を示したが、除去する際にカーボンナノチューブにダメージを与えない金属、たとえばチタン、金、モリブデン、タングステン、銀などを使用してもよい。チタンでは硝酸、金では王水、モリブデンでは熱濃硫酸もしくは王水、タングステンではフッ化水素酸と硝酸の混合液により速やかに除去できる。しかし、長時間の処理では硝酸、硫酸、フッ化水素ではカーボンナノチューブが徐々にではあるが劣化するため、ダメージ、特にFEDの場合のエミッションの劣化を受けない条件、特に温度、濃度と所定の時間内で処理する必要がある。室温では硝酸65%、硫酸90%、フッ化水素45%およびそれらの混合物で1時間以内の処理でダメージなく処理することができる。アルミニウムは他の金属に比べ安価であり、また、カーボンナノチューブの被覆状態、特にアルミニウムの結晶

粒が密で被覆率が高く、しかもエッチング液であるリン酸に対してカーボンナノチューブの劣化が見られず、他の金属よりも好ましい。

一方、原子量の大きい金属はイオンによるスパッタ率が小さく、スパッタ効果が主なドライエッチングの場合にマスク材として相応しい。特に金、タングステン、モリブデンは  
5 アルミニウム、チタンよりスパッタに対する耐性が2倍以上あり、マスク直下でのダメージを受けにくく、したがって、ナノパーティクルのうち特に触媒金属の含有がないカーボンナノチューブを除去するのに好ましく、また微細なパターンニング形成に好ましい。

また金属以外でも、 $O_2$ プラズマアッシングでのダメージを受けず、除去する際にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質、たとえば二酸化珪素、酸化アルミニウムなど  
10 であれば、使用することが可能である。

金属の場合、導電性が増し、カソード電極として使用することができ、別途カソード電極を形成する必要がなく優位である。金属以外、特に絶縁膜の場合、直接にゲート金属を施して、もしくは絶縁膜とゲート金属を施して三極管構造を形成する場合、ゲート金属とカソード間の絶縁層として使用することができる。場合によっては追加の絶縁膜形成を省  
15 略することができ、プロセスの簡素化を図ることができる。

また、本実施形態例では図2Bのカーボンナノチューブ膜形成方法として転写法を挙げたが、スクリーン印刷などの方法を用いてもカーボンナノチューブ膜の形成は容易にできる。しかし、転写法ではナノチューブの密度が高く、ナノチューブが絡み合い、他のパターンニング方法ではパターン端がめくれたり、はみ出したりしてきれいなパターンを形成す  
20 ることができないが、本発明により表面が平坦でしかも良好なパターンを形成することができ、数10 $\mu$ m以下の微細なパターンを形成することができる。

一方、転写法と比較して、スクリーン印刷法、スプレー法は、30インチもしくはそれ以上の大面積ディスプレイ全面に容易に薄膜を形成することができ、しかも、実施形態例1では簡便な方法であり、家庭用の大型ディスプレイに適している。実施形態例2では微  
25 細なパターンが形成でき、高品位平面型テレビ等の製造に適している。

また、本実施形態例では、図2Fに示すように、アルミニウム膜上のレジストを剥離す

る工程が含まれている。しかし、レジスト剥離の工程を省略しても、続いて行う $O_2$ プラズマアッシングの工程で、レジストも同時に除去される。したがって、レジスト剥離の工程を省略しても、同じようにカーボンナノチューブのパターン形成が可能である。

### 実施形態例 3

- 5      本発明の実施形態例 3 を図 3 A～3 Hを参照して説明する。図 3 Aは、ガラス基板 1 4 2 上の全面に、蒸着、スパッタ、CVD等の方法を用いて金属膜 1 4 4 を形成した後の断面図を示している。

続いて図 3 Bに示すように、シングルウォールナノチューブをたとえば有機バインダーに混ぜて、カーボンナノチューブ膜 1 4 6 として形成する。

- 10      続いて図 3 Cに示すように、上記カーボンナノチューブ膜 1 4 6 上に、マスクとなるアルミニウム膜 1 4 8 を形成し、続いてアルミニウム膜上にレジスト 1 5 0 を塗布する。

続いて図 3 Dに示すように、上記レジスト 1 5 0 をストライプ状に露光・現像を行う。続いてレジストをマスクにアルミニウム膜 1 4 8 をエッチングする。

続いて図 3 Eに示すように、レジストを剥離する。

- 15      続いて、 $O_2$ プラズマアッシング装置を用いて、図 3 Eの基板の表面に露出しているカーボンナノチューブ膜 1 4 6 を燃焼させて除去することにより、カーボンナノチューブ膜をパターニングする。たとえばシングルウォールナノチューブの場合、触媒金属等の不純物を多く含んでいるために、図 3 Fに示すように、アルミニウム膜でマスクされていない部分には、触媒金属等の不純物 1 5 2 が残留する。残留した触媒金属等の不純物は、パターン間で電氣的に短絡を引き起こし、FEDの場合誤動作となる。
- 20

しかし、この状態で続けて下地金属のエッチング液に浸漬させると、パターニングされたカーボンナノチューブ膜がマスクとなり、下地金属がエッチングされる。同時に、触媒金属等の不純物は、リフトオフされ除去される。

- 実施形態例 1 の場合にも、十分にエッチング液を含んだ布状物質を用いて加圧、滑擦しても、ナノパーティクルやわずかなカーボンナノチューブが残留する場合があるが、続けて下地金属をエッチング液に浸漬させると、パターニングされたカーボンナノチューブ膜
- 25

がマスクとなり、下地金属がエッチングされる。同時に、ナノパーティクルは、リフトオフされ除去される。

- 最後にマスク用アルミニウム膜をエッチングし、図3Gに示したように、カソード配線とカーボンナノチューブ膜のパターンが同時に形成される。図3Hには図3Gの工程における斜視図を示した。

本実施形態例により得られたカーボンナノチューブのパターンは、アルミニウム膜をマスクとして燃焼して形成しているため、パターン端部におけるカーボンナノチューブ同士の間隔はなく、良好な形状が得られる。

- なお、本実施形態例では、シングルウォールナノチューブと有機バインダーを混ぜたものをカーボンナノチューブ膜として形成した例について示したが、マルチウォールナノチューブや精製したシングルウォールナノチューブを有機バインダーと混ぜたものをカーボンナノチューブ膜として形成した場合にも適用できる。その場合は、図3Fに示した触媒金属等の不純物が露出することではなく、パターニングされたカーボンナノチューブをマスクとして下地金属をエッチングし、マスク用アルミニウム膜をエッチングすることにより、図3Gに示したように、カソード配線とカーボンナノチューブ膜が同時に形成でき、ナノパーティクルを含むカーボンナノチューブ膜を用いる場合と比較して、工程の簡素化が図れ有利である。

#### 実施形態例4

- 次に実施形態例4について説明する。実施形態例3で、カーボンナノパーティクルを含むカーボンナノチューブを $O_2$ プラズマ処理で行った場合、図3Fに示すように、マスクされていない部分は、触媒金属等の不純物152が残留する。この後さらにガス種を代えて触媒金属をドライエッチングすることが可能である。触媒金属は鉄、ニッケル、コバルト、イットリウム、ランタン等であるが、ミリング等のイオン性ガスによりスパッタすることができる。

- さらに反応性ガス、特にハロゲン系のガス、たとえば、塩素、塩酸、三塩化ボロン、六フッ化硫黄、水素化ブロム等を用いて反応性を向上させて触媒金属を除去することができ



る。さらに、ラジカル等の反応性のガス種とともにイオン性のエッチングがより効果的である。反応性を向上させ反応を促進させるとともにイオン性ガスによりスパッタして、表面より反応生成物を除去することができる。

なお、実施形態例3で記述したようにマスク材としてアルミニウム膜を用いた場合、レジスト等、触媒金属と選択性のあるマスク材の変更もしくはパターニングの追加が必要な場合がある。しかし、アルミニウム膜に代えて、スパッタに対する耐性のある原子量の大きい金属、たとえば、金、モリブデン、タングステン等を用い、残留触媒金属がスパッタする時間で十分耐える厚みに調節して実施した場合、マスクの変更等がなく、工程の追加がなく、アルミニウムに比較して好ましい。

10 アルミニウム膜をそのまま使用した場合、アルミニウム膜も除去されるが、カーボンナノチューブが露出する時間を短く調節して劣化を抑えると、アルミニウム膜を別途除去する工程なしにパターニングされたカーボンナノチューブが形成される。

反応性ガス、特にハロゲン系ガスを用いて触媒金属である鉄、ニッケル、コバルト、イットリウム、ランタンを除去する場合、基板を加熱することにより除去を加速することができ、有効である。上記触媒金属のハロゲン化合物は常温では蒸気圧が低い、加熱することにより蒸気圧を高くでき、除去が加速される。

#### 実施形態例5

図4は、本発明の第5の実施形態例の方法で製造された電界放出型冷陰極の要部を示す斜視図である。エミッタを成すCNTは、アーク放電法やレーザーアブレーション法等で作製可能であるが、本実施形態例に係るCNTは、アーク放電を用いて作製している。

20 電界放出型冷陰極は、ガラス基板6上に、図4の左右方向に相互に平行に延在する複数の帯状で且つ膜厚が0.5  $\mu\text{m}$ の導電層2を有している。各導電層205上には夫々、同じ幅で膜厚2  $\mu\text{m}$ のCNT層201が堆積されてカソード（エミッタ）ライン10が形成されている。また、CNT層201を含むガラス基板206の全面を覆うように、SOG（Spin On Glass）、若しくは、ポリイミド、アクリル樹脂等が1.5  $\mu\text{m}$ 及び5  $\mu\text{m}$ の厚みに夫々滴下・塗布（スピコート）されて、ゲート絶縁層207に形成されている。

ゲート絶縁層207は、膜厚が薄いほどエミッションを低電圧で駆動することが可能になるが、過度に薄くすると、絶縁層表面が下地のカソードライン210の段差をそのまま反映した形状になるため、ゲートライン211の形成が困難になる。従って、ここではゲート絶縁層207を20  $\mu\text{m}$ に形成した。

- 5      ゲート絶縁層207上には、0.5  $\mu\text{m}$ の厚みを有する帯状のゲート電極層208が、カソードライン210と直交する方向に且つ相互に平行に延在してゲートライン211をなしている。カソードライン210とゲートライン211との交差部分には、電子放出部を構成する所定径（例えば50  $\mu\text{m}$ ）のゲート開口209が形成されており、このゲート開口209に露出するCNT層201がエミッタを構成する。
- 10      電子放出部が形成された上記ガラス基板206の上方には、RGB（赤、緑、青）の蛍光体が塗布されたアノードパネル（図9参照）が、ガラス基板206と所定の間隔をあけて対向して配置されている。これにより、カソードライン210及びゲートライン211に選択的に電圧を印加することによって表示動作を行う平面画像表示装置が構成される。また、ガラス基板206とアノードパネルとの間の空間は、真空に保持される。
- 15      ここで、CNT層201に含まれるCNTをアーク放電法で製造する処理について説明する。まず、図示しない反応容器内に66500 Pa（500 Torr）のHeガスを満たし、触媒金属を含む2本の炭素棒（図示せず）の各先端を相互に対向させ、双方の炭素棒の間でアーク放電を発生させる。これにより、陰極側の炭素棒表面と反応容器の内壁とに夫々、CNTを含んだ固体を堆積する。アーク放電は、例えば18 Vの電圧を双方の炭素棒の間
- 20      に印加し、100 Aの電流を流して行う。
- 堆積した上記固体中には、CNT以外に、直径10～100 nm程度の粒径のグラファイト、アモルファスカーボン、或いは触媒金属等が含まれる。ここで得られるCNTは単層ナノチューブであり、その直径が1～5 nm、長さが0.5～100  $\mu\text{m}$ 、平均長さが2  $\mu\text{m}$ 程度とされる。アーク放電以外にレーザアブレーション法を用いて作製したCNT
- 25      も、基本的に上記アーク放電法で作製したCNTと同等のサイズを有する。

図5A～5Eは、本実施形態例に係る電界放出型冷陰極の製造方法の工程を順次に示す。

図5Aに示すように、ガラス基板206上に、化学的気相成長(CVD)法等で導電層205を形成し、図5Bに示すように、導電層205上に、後述する積層構造のCNT層201を形成する。

引き続き、図5Cに示すように、シリコン酸化膜若しくはポリイミド膜等のゲート絶縁層207を20 $\mu$ mの厚みに堆積し、更に、図5Dに示すように、ゲート絶縁層207の上層にゲート電極層208としてアルミニウムを0.5 $\mu$ mの厚みに形成する。次いで、図5Eに示すように、ゲート電極層208及びゲート絶縁層207の一部をエッチング除去して、ゲート開口209を形成する。

ここで、CNT層201の形成工程の詳細を図6に示す。まず、ガラス基板206上に形成された導電層205上に、第1バインダ層203aを0.8 $\mu$ mの厚みに形成する。この直後、厚さ2 $\mu$ mの膜状にしたCNTを第1バインダ層203a上に第1CNT層204aとして形成する。更に、この第1CNT層204a上に、第2バインダ層203b及び第2CNT層204bを上記と同様に順次積層して、第2CNT層204bを最上層に位置させる。

引き続き、第1及び第2バインダ層203a、203bを焼成して硬化させ、第1CNT層204aの下部側で多数のCNTを第1バインダ層203aによって結合し、第2CNT層204bの下部側で多数のCNTを第2バインダ層203bによって結合した状態の積層CNT層201を形成する。なお、第1及び第2バインダ層203a、203bと、第1及び第2CNT層204a、204bとは、スクリーン印刷法若しくは噴霧法等によって形成する。つまり、前述したように生成したCNTを、エタノール等の溶液中に分散し、スクリーン印刷や噴霧等の手法によって導電層205上に堆積する。

スクリーン印刷や噴霧等の手法を用いる理由は、転写法やCVD法に比べて、プロセスが容易で大面積化にも適しているからである。なお、CNTは粉体の状態で第1及び第2バインダ層203a、203b上に付着させることも可能であるが、その場合には膜の平坦性及び均一性がやや劣化する。

第1及び第2バインダ層203a、203bは、レジスト、SOG (Spin on Glass)、

アクリル等の樹脂等を用いることができる。第1及び第2 CNT層204a、204bには、前述した、CNTを低粘性及び揮発性の高いエタノール等の溶液中で超音波分散した懸濁液を用いた。懸濁液中のCNT濃度が高いほど本発明の効果が得られ易く、ここでは、エタノールに対してCNTを2グラム／リットル以上の濃度に調整した。

- 5 第1及び第2 CNT層204a、204bを有するCNT層201の断面形状は、図6に示すように、第1及び第2バインダ層203a、203bと第1及び第2 CNT層204a、204bとが完全には分離しておらず、第1及び第2バインダ層203a、203bが第1及び第2 CNT層204a、204bに僅かに染み込んでいる。これは、第1及び第2バインダ層203a、203bが硬化する前に、直ちに第1及び第2 CNT層204a、204bを積層したためである。更に、表面近傍の第2 CNT層204bの大半は、  
10 ガラス基板206に対してほぼ垂直方向に配向し、清浄な表面を持つことを走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡によって確認した。

- このように、表面CNTである第2 CNT層204bが清浄で直立配向し易い要因は、表面CNTがバインダ材の影響を受けにくいこと、高濃度のCNT懸濁液を用いていること  
15 とに起因する。ここで、「直立配向」とは、CNT層におけるCNTの先端部分がガラス基板206における法線に対して50度以下の角度をもつ配向状態を意味する。なお、電界印加による静電力により直立配向は促進されるが、本発明で言う直立配向とは促進後の状態を示す。

- 従来の手法、つまり、バインダとCNTとを混合した混合液を用いて形成したCNT層  
20 (図13参照)では、成膜前からCNTがバインダに浸されているので、CNTはバインダの表面張力でバインダ液面に対して平行に配向し易く、CNT表面がバインダに被覆されることになる。これに対し、本実施形態例のようにバインダ及びCNT夫々の膜形成を独立に行うと、CNT表面はバインダの影響を直接受けることがなく、清浄な表面を維持することができる。また、CNT層を形成する際には、揮発性の高い低粘性の溶液中でCNT  
25 NTを分散させた高濃度のCNT懸濁液を用いるため、膜形成後にはすぐに溶液が蒸発し、更に、溶液の表面張力の影響を受けにくいため、ガラス基板206に対して垂直方向に配

向したCNTはそのままの状態を維持することができる。

更に、CNT膜を形成する際に、基板を加熱することで、更に溶液の蒸発を促進することができる。基板温度は溶液が蒸発しやすい温度に設定する必要があるが、温度を高くしすぎると、バインダー層が焼成されてしまうため、本発明の効果は得られにくい。すなわち、CNT層を形成する前にバインダー層が硬化してしまい、後述するようなバインダーのCNT層への染み込みが阻害されてしまう。CNT懸濁液中の溶液がエタノールの場合には80度から100度程度の加熱で十分な効果を実現することができる。

CNT層201、導電層205及びガラス基板206の相互間の付着力は高く、例えば1N/20mmの粘着力を持つ粘着テープでピールテストを行っても、CNT層の剥がれは見られなかった。このような強い付着力は、前述したように第1及び第2バインダ層203a、203bが第1及び第2CNT層204a、204bに染み込んだ構造を持つことで、バインダ層が隣接するCNT層を確実に固着できるからである。また、CNT自体が柔軟性に富んでいて絡み易いことも、付着力を高める要因の1つである。

更に、強粘着のテープでピールテストを行うと、CNTの局所的な剥離が観察されたが、CNT層201が積層構造をなしているので、第1CNT層204aの剥がれた部分にはその下層の第2CNT層204bが現れる。このように、CNTの積層構造は、膜が損傷を受けても、その下層のCNTが表面に現れて新たな電子放出源となるので、特性が劣化しにくいという利点を持つ。図6では、CNT層及びバインダ層の積層構造を2回連続して積層した例を挙げたが、1回のみの積層構造、若しくは2回を超える積層構造であってもよい。積層の回数が多いほど損傷に対する特性の安定性が高くなる。

CNT層201を形成する際の第1及び第2バインダ層203a、203b夫々の膜厚は、0.01~1 $\mu$ mが適している。第1及び第2バインダ層203a、203bが夫々1 $\mu$ mを超える場合には、CNT層201と導電層205とが完全に分離するので、CNT層201と導電層205との電氣的な導通が絶たれる。従って、表面側の第2CNT層204bと導電層205との接触抵抗を低減するには、第1及び第2バインダ層203a、203b夫々の膜厚を1 $\mu$ m以下に設定する必要がある。

しかし、第1及び第2バインダ層203a、203b夫々の薄膜化には限界がある。例えば、スクリーン印刷法若しくは噴霧法において、 $0.01\mu\text{m}$ 未満の膜厚ではCNT層上に均一にバインダ層を形成することが困難である。このため、第1及び第2バインダ層203a、203bの夫々は、実際には $0.01\mu\text{m}$ 以上が望ましい。また、上記範囲のうち、特に $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲に第1及び第2バインダ層203a、203bの膜厚を制御することで、特性ばらつきを更に低減させ、歩留まりを向上させることができる。また、表面側の第2CNT層204bと導電層205との接触抵抗を更に低減するために、第1及び第2バインダ層203a、203bに導電性微粒子を添加することも可能である。

一方、第1及び第2CNT層204a、204b夫々の膜厚は、 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ が適している。CNT層201はその下層に位置するバインダ層203a、203bの僅かな染み出しによって付着力を維持しつつ、表面にはバインダ層203a、203bの影響を受けない最適な膜厚を設定する必要がある。第1及び第2CNT層204a、204b夫々の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合には、CNT層表面までバインダが浸透するため、本発明の効果は得られにくい。

また、第1及び第2CNT層204a、204b夫々の膜厚が $5\mu\text{m}$ を超える場合には、バインダの影響を受けない領域が多くなるので、表面CNTが逆に剥がれ易くなる。従って、CNT層の膜厚は $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ に制御することが望ましい。上記範囲のうち、特に $0.5\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲に第1及び第2CNT層204a、204b夫々の膜厚を制御することで、特性ばらつきが更に低減し、歩留まりが向上する。

図7は、図6を参照して述べた積層CNT層上に真空ギャップを隔てて、アノード電極を配置し、エミッション電流密度を測定した結果である。縦軸はエミッション電流密度、横軸はアノードに印加した電圧を真空ギャップで割った電界強度を夫々示している。エミッション電流は、 $1\text{V}/\mu\text{m}$ の低電界から立ち上がりを見せ、 $1.7\text{V}/\mu\text{m}$ では、 $10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度を示す。また、電界印加中の電流安定性は高く、電界印加後の積層CNT層の表面には損傷が全く見られなかった。

実施形態例6

図8A～8Fは、本発明の第6の実施形態例の方法の工程段階を順次に示す。本実施形態例の方法と第5の実施形態例の方法との大きな相違は、積層膜であるCNT層201の形成を、絶縁層及びゲート電極層の形成前と形成後の何れの時点で行なうかにある。

つまり、本実施形態例では、図8Aに示すように、ガラス基板206上に導電層205  
5 を形成し、図8Bに示すように、導電層205上にシリコン酸化膜若しくはポリイミド膜等のゲート絶縁層207を20 $\mu$ mの厚みに堆積する。次いで、図8Cに示すように、ゲート絶縁層207上に、ゲート電極層208としてアルミニウムを0.5 $\mu$ mの厚みに形成する。更に、図8Dに示すように、ゲート電極層208及びゲート絶縁層207の一部をエッチング除去して、ゲート開口209を形成する。

- 10 引き続き、図8Eに示すように、ゲート開口209を除くゲート電極層208上をマスク材219で覆い、マスク材219の上部にバインダ材及びCNTをこの順に噴霧し、マスク材219の開口219a及びゲート開口209を通して、導電層205上に、CNT層201を形成する。先のCNT層を形成してから、その上に次のCNT層を積層することにより、第4実施形態例で示したものと同様の積層CNT層201を形成する。この後、  
15 図8Fに示すように、マスク材219を除去することにより、CNT層201をエミッタ201bとした3極管構造の電界放出型例陰極が得られる。

- マスク材219としては、レジスト等を塗布してゲート開口209以外を覆うようにパターニングした薄膜や、金属板に穴あけ加工を施したメタルマスク等を用いることができる。しかし、パターニングしたレジスト等を用いる際には、最終的に剥離液でマスク材2  
20 19を除去しなければならず、CNT表面にマスク材の一部が付着する可能性があるため、十分な洗浄が必要になる。

- これに対し、メタルマスクは、ゲート開口209とマスクの開口とが一致するように機械的に固定するだけで良いので、マスク材を除去する過程でCNT表面が汚染されるような不具合は生じない。なお、同様なCNTの後付け工程が、特願平11-145900号にも記  
25 載されている。その記載中には、マスク材を用いずに全面にCNTを堆積し、その後、酸素プラズマによってCNTをゲート開口のみに残存するようにエッチングするとある。し

かし、CNT表面に垂直配向したCNTは、酸素プラズマ中では優先的にエッチングが進行するため、最終的に得られる直立配向したCNTは、本発明で得られるそれに比べて極めて少ない。

マスク材を用いてCNTを噴霧する際には、ゲート開口内部でのCNT粒子の広がりや反跳等により、ゲート開口209内を取り囲むゲート絶縁層207の側壁にCNTが付着すると、エミッタ201b（図8F）とゲート電極層208との間のリーク電流の発生を招くことがある。リーク電流は、増大すると素子破壊を誘発する可能性もあるため、低減することが必要である。リーク電流を低減する方法としては、マスク材219の開口219aの径を図8Eに示したようにゲート開口209の径よりも小さくし、また、マスク材219を厚く形成しそのアスペクト比を大きくするとにより、CNT粒子の指向性を確保し、ゲート絶縁層207の内壁面へのCNT付着を未然に防ぐことができる。

本実施形態例では、ゲート開口209の径に対して8割の開口径を有するマスク材219を用いた。8割以上の開口径を有するマスク材219を用いた場合には、ゲート開口209内のゲート絶縁層207の内壁面にCNTが付着することが多くなり、駆動時に局所的な破壊が発生する可能性が高くなる。また、開口径が極端に小さいマスク材を用いると、ゲートリークは低減されるが、エミッタ201bの面積が小さくなり、十分なエミッション電流が得られない。従って、上述した8割程度の開口径が最適となる。

また、マスク材219の開口217aの径をd、その厚みをtとすると、

$$t/d > 1$$

を満たすようにマスク材219を形成する。これにより、ゲート絶縁層207の内壁面へのCNT付着を防ぎ、リーク電流を低減することができる。逆に、 $t/d < 1$ の場合には、ゲート開口209内のゲート絶縁層207の内壁面にCNTが付着することが多くなり、駆動時の局所的な破壊発生の要因となる。なお、ここではマスク材219の開口形状がゲート開口209の形状と同じ場合について説明したが、これに限らず、マスク材219の開口形状は楕円、正方形や長方形等の多角形でも良い。

また、メタルマスク等をゲート電極上に機械的に接触させてCNT膜を形成する際には、



毛細管現象によってCNT懸濁液及びバインダーが、メタルマスクとゲート電極との間に浸透する場合がある。この場合には、先述したように、基板を加熱することによって溶液の蒸発を促進させ、表面張力を減少させることにより、毛細管現象を抑制することができる。

#### 5 実施形態例6の変形

図9に示すように、導電層205上に、ゲート絶縁層207に代えて第1絶縁層217及び第2絶縁層218をこの順に積層し、第1絶縁層217の開口217aの径を、第2絶縁層218の開口218aの径よりも大きく形成することによっても、遮蔽効果を生じさせ、リーク電流を低減させることが可能である。ここでは、第1及び絶縁層10、  
10 11 夫々の厚みを10  $\mu\text{m}$ に設定したが、この厚みは自由に設定することができる。

また、絶縁層が1層の場合には、図10に示すように、ゲート絶縁層207の開口207aにおける中央部分を広げることにより、図9の場合と同様な遮蔽効果をもたせることができる。中央部分だけでなくゲート絶縁層207の開口207a内壁面全域での径を、ゲート開口径より大きくすることによっても遮蔽効果が生じる。しかし、この場合には、  
15 エミッタ201bから放出された電子の大半がゲート電極209に飛び込むことになり、エミッション効率がやや低下する。

図11は、第5及び第6実施形態例の方法に従って作製した電界放出型冷陰極のエミッション特性を示すグラフ図である。縦軸は、ゲート電極から真空を隔てて配置したアノード電極に流入したアノード電流量、横軸は、エミッタとゲート電極との電位差を夫々示す。  
20 電子放出は、25Vという低電圧から立ち上がり、100Vでは1mAの電流値を示す。

第5の実施形態例で示した方法、つまり、積層構造のCNT層201を最初に形成する方法では、その後のプロセスで上層のゲート絶縁層207及びゲート電極層208を除去しなければならないため、それらの残留物がCNT層201表面に残存して、特性を劣化させるおそれがある。従って、CNT層201表面に残留物が多く残存し、良好な特性が  
25 得られない場合には、第5実施形態例に従って電界放出型冷陰極を作製した後に、第6実施形態例で述べた手法によってCNT層201を再形成することも可能である。

本発明の第2、3の視点による積層構造を形成するに当たって、第1の視点によるパターン形成方法を適用すると、以下の効果が得られる。

本発明の第2、3の視点による積層構造、すなわち順次に積層されたバインダ層と該バインダ層によって結合されたCNTを含むCNT層とから成る積層構造を有するCNT膜201、又は、前記積層構造が2つ以上連続して積層されるCNT膜201、又は、前記バインダ層の膜厚が0.01~1 $\mu$ m、前記CNT層の膜厚が0.1~5 $\mu$ mに夫々設定されたCNT膜201（以下、本発明の第5の視点のCNT膜と称する）では、膜の表面が均一になり、膜自体も強固になるので、膜厚が小さくても剥離が起こらず薄膜化できる。

10 これに対し、従来の単層膜では、表面が不均一になり、膜自体も脆弱になり、剥離が起こりやすく薄膜化が困難である。

従って、本発明の第5の視点によるCNT膜上には、エッチングマスク等の金属膜、絶縁膜等膜形成をしても従来と比較して、均一でかつ被覆性の高い薄膜形成が可能である。

このような本発明の積層構造を有するCNT膜201に対して、例えば金属膜からなるマスクパターンを利用してパターニングを行う場合には、この強固なCNT膜に硬い金属マスクを押し当てても、機械的な摩擦による表面の傷や損傷が少ないので、より均一なエミッションが可能である。

更に、前記CNT膜201上にマスクとしての金属膜を均一に堆積させた場合には、微小なピンホールができにくい。従って、ディスプレイ等に利用するCNT膜の一部をドライエッチング方法を利用して除去する場合には、ピンホールを通過するガスの回り込みによるCNTの劣化がなくなり、エミッションの不均一性が少なくなり、膜の均一性が向上する。

また、本発明の第5の視点のCNT膜201は、薄膜化が容易であり、このためエッチング時間も短くなり、工程時間の短縮が図られ、高スループット化が可能となる。このことから、エッチングマスク用の金属膜の保護が不十分でピンホールがある場合でも、ピンホール部分のCNTがエッチングされる時間が短くなり、エッチングによるダメージが

少なくなりエミッションの不均一性が抑制される。

また、本発明の第5の視点のCNT膜は、CNT製造工程で用いられる触媒金属の除去という観点でも非常に有利である。従来の厚いCNT膜の場合、特にそれが触媒金属を含有する場合には、残留触媒金属除去のため、エッチング後のリフトオフが必要になる。これに対し、本発明の第5の視点の薄いCNT膜201では、触媒金属が残留してもその残留量が少なく、水洗等により除去が可能である。従って、精製度の低いCNTを用いても、リフトオフ工程を省略することができる。つまり、CNTの精製工程を省略あるいは簡略化、またはパターン形成後のリフトオフ工程を省略することが可能となり、低コスト化が図れる。

- 5
  - 10
- 以上、本発明をその好適な実施形態例に基づいて説明したが、本発明の電界放出型冷陰極及びその製造方法並びに平面画像表示装置は、上記実施形態例の構成にのみ限定されるものではなく、上記実施形態例の構成から種々の修正及び変更を施した電界放出型冷陰極及びその製造方法並びに平面画像表示装置も、本発明の範囲に含まれる。

## 請求の範囲

1. 基板上に、もしくは表面の少なくとも一部に薄膜が施された基板上に固着した、バインダーを含む絡まりあったカーボンナノチューブを、所定のパターンに形成したマスクを介して除去することによりカーボンナノチューブのパターンを形成する方法であって、  
5      カーボンナノチューブの除去に前記バインダーを溶解する溶液を用いるとともに、前記絡まりあったカーボンナノチューブを擦り落とすことを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法。
- 10    2. 除去に用いる溶液を布状物質に含ませ、前記布状物質でカーボンナノチューブを滑擦することにより、カーボンナノチューブの除去を行うとともに、カーボンナノチューブを布状物質によって擦り落とす請求項1に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。
- 15    3. マスクが金属、ガラス又はセラミックスからなる請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。
- 20    4. カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブである請求項1～3の何れか1項に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。
- 25    5. 基板上に、もしくは表面の少なくとも一部に薄膜が施された基板上に固着したカーボンナノチューブの一部を第1のドライエッチング方法にて除去することによりカーボンナノチューブのパターンを形成する方法であって、  
        カーボンナノチューブのパターン形成におけるマスクとして金属膜又は前記第1のドライエッチング時にダメージを受けない物質であり、前記マスク除去時にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質の膜を用いることを特徴とするカーボンナノチューブのパ

ターン形成方法。

6. 前記第1のドライエッチング方法は、酸素雰囲気中で燃焼させる方法であることを特徴とする、請求項5に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

5

7. 金属膜がアルミニウム膜、チタン膜、金膜、モリブデン膜、タングステン膜又は銀膜である請求項5又は6に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

8. 前記第1のドライエッチング時にダメージを受けない物質であり、除去時にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質の膜が二酸化珪素膜又は酸化アルミニウム膜である請求項5又は6に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

10

9. カーボンナノチューブはシングルウォールナノチューブ又はマルチウォールナノチューブである請求項5～8の何れか1項に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

15

10. シングルウォールナノチューブ又はマルチウォールナノチューブはナノパーティクルを除去した精製ナノチューブである請求項9に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

20

11. カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブであり、カーボンナノチューブのパターン間に残留したナノパーティクルを該薄膜のすくなくとも一部をリフトオフすることにより除去する請求項1～9の何れか1項に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

25

12. カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブであり、カーボ

ンナノチューブのパターン間に残留したナノパーティクルを前記第1のドライエッチングとは異なる第2のドライエッチング方法で除去する請求項5～9の何れか1項に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

- 5 13. 前記第2のドライエッチング方法がスパッタエッチング、化学エッチング、反応性エッチング、反応性スパッタエッチング、イオンビームエッチング、反応性イオンビームエッチングの何れか一つで、前記ナノパーティクルのすくなくとも一部を構成する触媒金属を除去する請求項12に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。
- 10 14. カーボンナノチューブ膜はスクリーン印刷法、スプレー法又は転写法により形成された請求項1～13の何れか1項に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。
- 15 15. 請求項1～14の何れかに記載の方法で形成されたカーボンナノチューブのパターンを有するエミッタを備え、該エミッタに所定の電圧を印加してエミッタ表面から電子を放出させる電界放出型冷陰極において、  
前記エミッタが、順次に積層されたバインダ層と該バインダ層によって結合されたCNTを含むCNT層とから成る積層構造を有することを特徴とする電界放出型冷陰極。
- 20 16. 基板上に形成され複数のカーボンナノチューブ（CNT）を含むエミッタを備え、該エミッタに所定の電圧を印加してエミッタ表面から電子を放出させる電界放出型冷陰極において、  
前記エミッタが、順次に積層されたバインダ層と該バインダ層によって結合されたCNTを含むCNT層とから成る積層構造を有することを特徴とする電界放出型冷陰極。
- 25 17. 前記積層構造が2つ以上連続して積層されることを特徴とする、請求項16に記載の電界放出型冷陰極。

18. 前記CNT層上にゲート絶縁層及びゲート電極層がこの順に形成され、前記ゲート電極層及びゲート絶縁層の双方を貫通する開口から前記CNT層の表面が露出し、前記ゲート電極層及びエミッタに夫々異なる電圧が印加されることを特徴とする、請求項16又は17に記載の電界放出型冷陰極。

5

19. 前記バインダ層の膜厚が0.01～1 $\mu$ m、前記CNT層の膜厚が0.1～5 $\mu$ mに夫々設定されることを特徴とする、請求項16～18の何れか1項に記載の電界放出型冷陰極。

10 20. 請求項16～119の何れか1項に記載の電界放出型冷陰極を備えることを特徴とする平面画像表示装置。

21. 基板上に導電層を形成し、

15 前記導電層上に、バインダ層と複数のカーボンナノチューブ(CNT)を含むCNT層とをこの順に積層して積層CNT層を形成するステップと、  
前記積層CNT層上に、ゲート絶縁層及びゲート電極層をこの順に形成するステップと、  
前記ゲート電極層及びゲート絶縁層をエッチング除去して開口を形成し、前記積層CNT層の表面を前記開口内に露出させるステップとを有することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法。

20

22. 前記積層CNT層の形成工程を連続して2回以上行うことを特徴とする、請求項21に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

23. 前記ゲート絶縁層及びゲート電極層の形成工程に先立って、前記CNT層及びバインダ層を焼成する工程を有することを特徴とする、請求項21又は22に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

25

24. 請求項21～23の何れかに記載の電界放出型冷陰極の製造方法であって、

マスクパターンを介して前記CNT層を除去するパターニングに際して、前記バインダー層を溶解する溶液を用いてCNT層を除去するとともに、CNT層中の絡まりあったカーボンナノチューブを擦り落とす工程を有することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造

5 方法。

25. 基板上に導電層を形成するステップと、

前記導電層上に、ゲート絶縁層及びゲート電極層を順次に形成するステップと、

前記ゲート電極層及びゲート絶縁層をエッチング除去して開口を形成し該開口内に前記

10 導電層を露出させるステップと、

前記開口を除く前記ゲート電極層上をマスク材で覆い、前記マスク材及び前記開口を通して、前記導電層上に、バインダ材及びカーボンナノチューブ(CNT)をこの順に噴霧して積層CNT層を形成するステップとを有することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法。

15

26. 前記積層CNT層の形成工程を連続して2回以上行うことを特徴とする、請求項25に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

27. 前記ゲート絶縁層が、夫々に開口を有する順次に積層された第1及び第2絶縁層を備え、前記第1絶縁層の開口径を、前記ゲート電極層の開口径よりも大きく形成することを特徴とする、請求項25又は26に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

20

28. 前記マスク材の開口径を、前記ゲート絶縁層の開口径よりも小さく形成することを特徴とする、請求項25～27の何れか1項に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

25

29. 前記マスク材の開口径を $d$ 、前記マスク材の厚みを $t$ とするととき、次式



$$t/d > 1$$

を満たすように前記マスク材を形成することを特徴とする、請求項25～28の何れか1項に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

- 5 30. 前記CNT層形成時に基板温度を上昇させることを特徴とする、請求項21～29の何れか1項に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

FIG. 1A

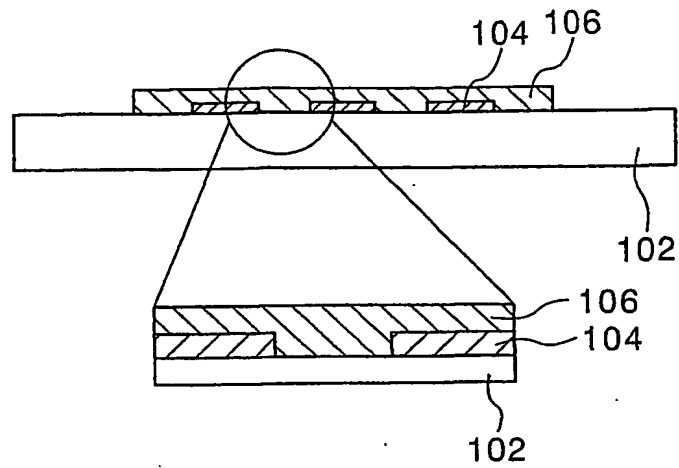


FIG. 1B

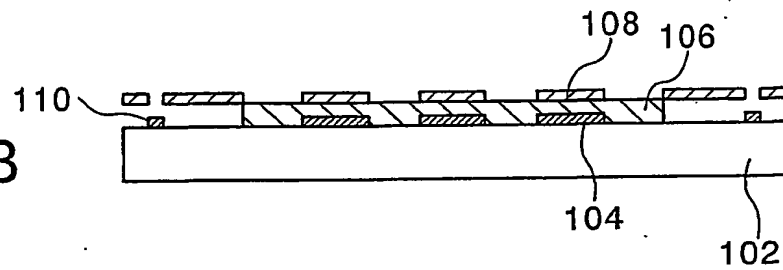


FIG. 1C

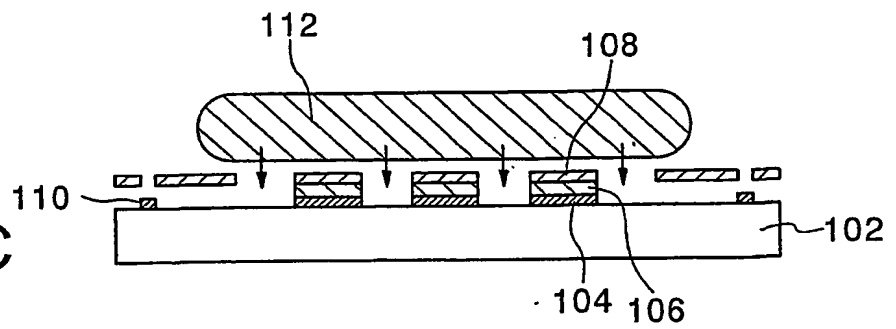


FIG. 1D

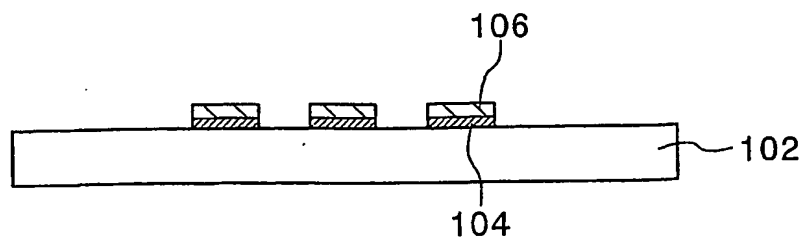


FIG. 2A

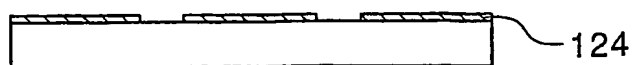


FIG. 2B

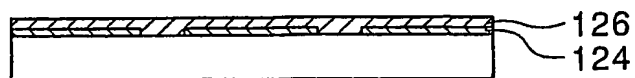


FIG. 2C

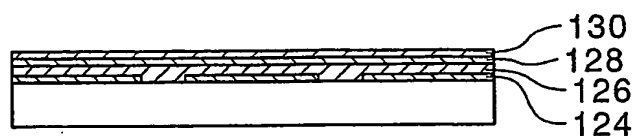


FIG. 2D

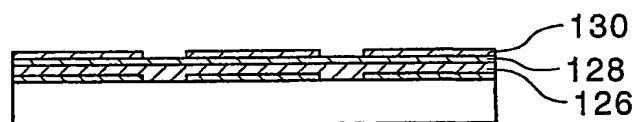


FIG. 2E

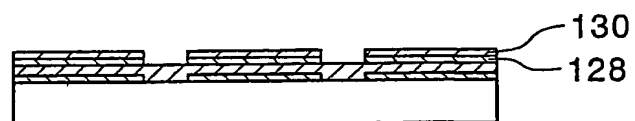


FIG. 2F

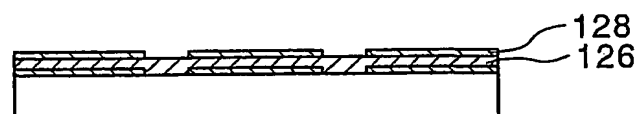


FIG. 2G

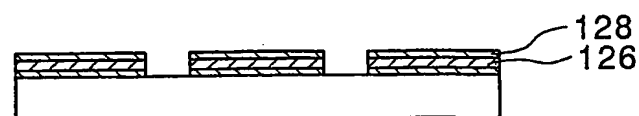


FIG. 2H

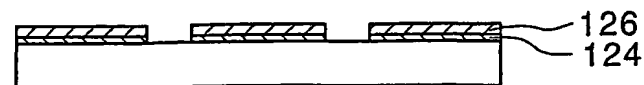


FIG. 2I

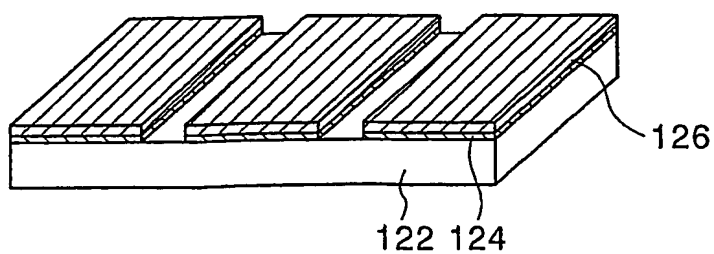


FIG. 3A

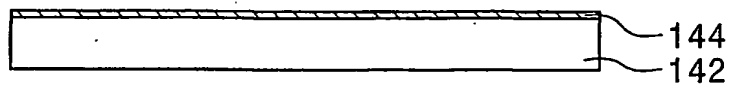


FIG. 3B

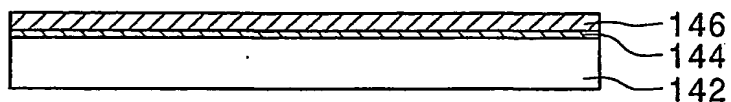


FIG. 3C

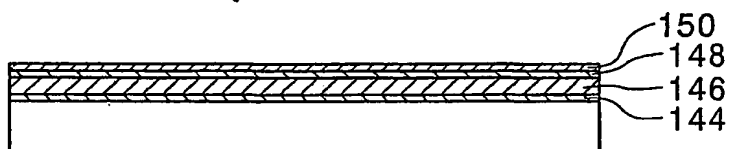


FIG. 3D

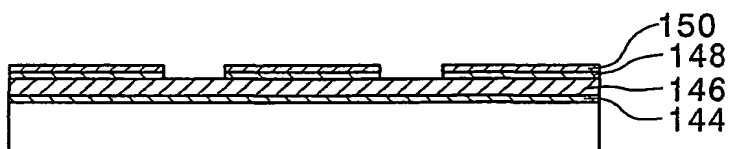


FIG. 3E

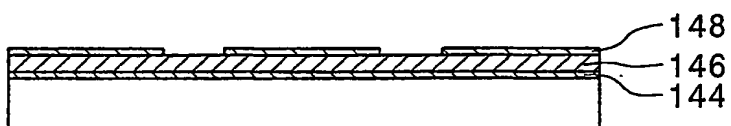


FIG. 3F

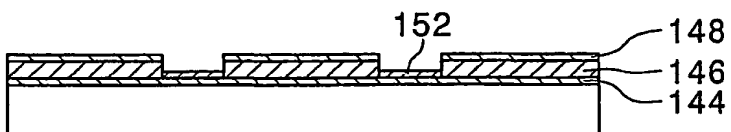


FIG. 3G

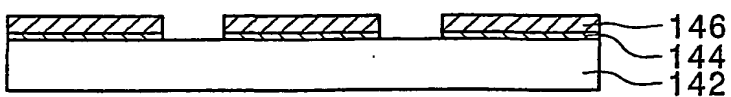


FIG. 3H

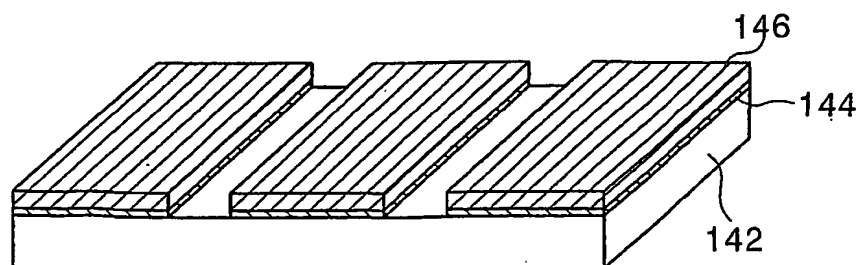


FIG. 4

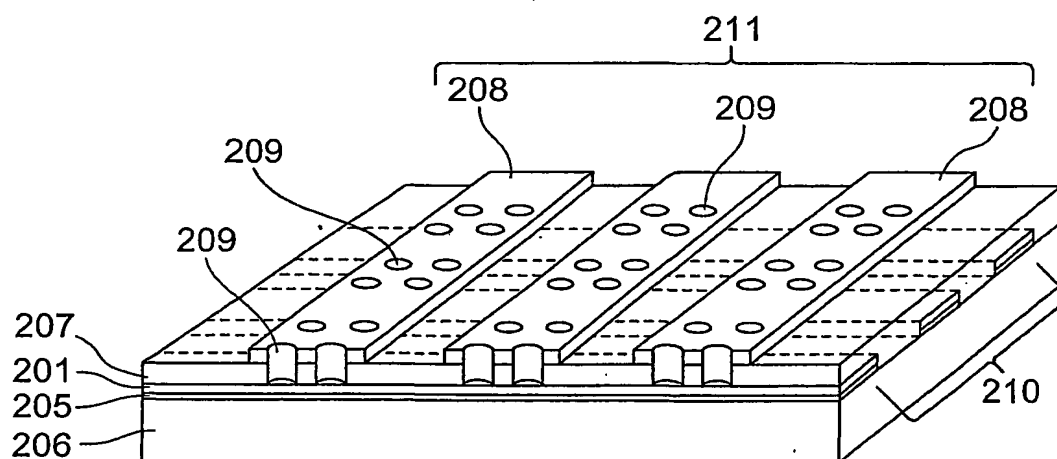


FIG. 5A

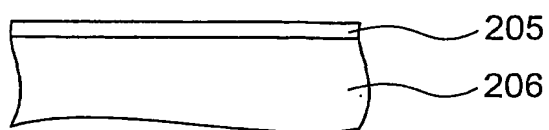


FIG. 5B

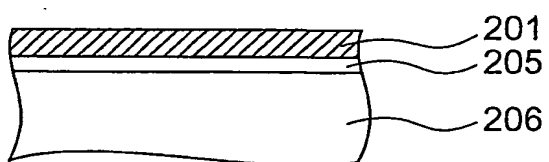


FIG. 5C

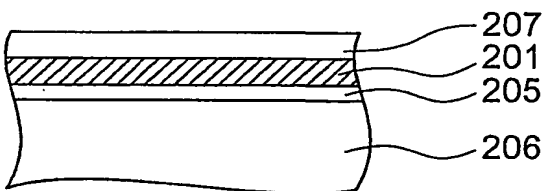


FIG. 5D

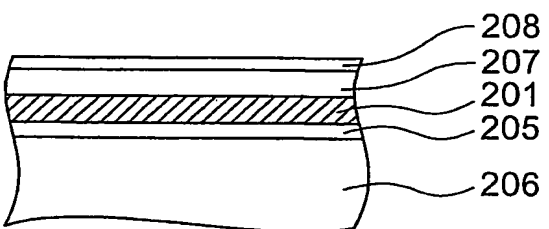


FIG. 5E

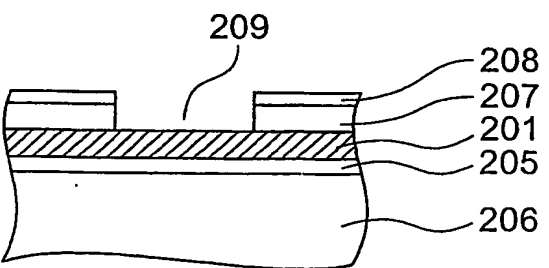


FIG. 6

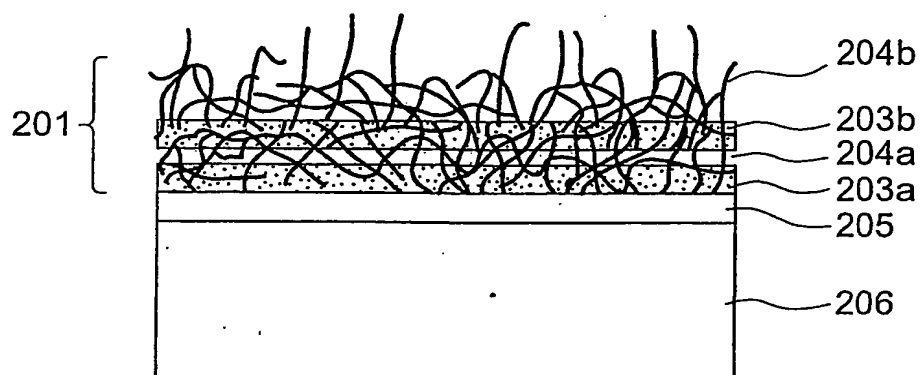


FIG. 7

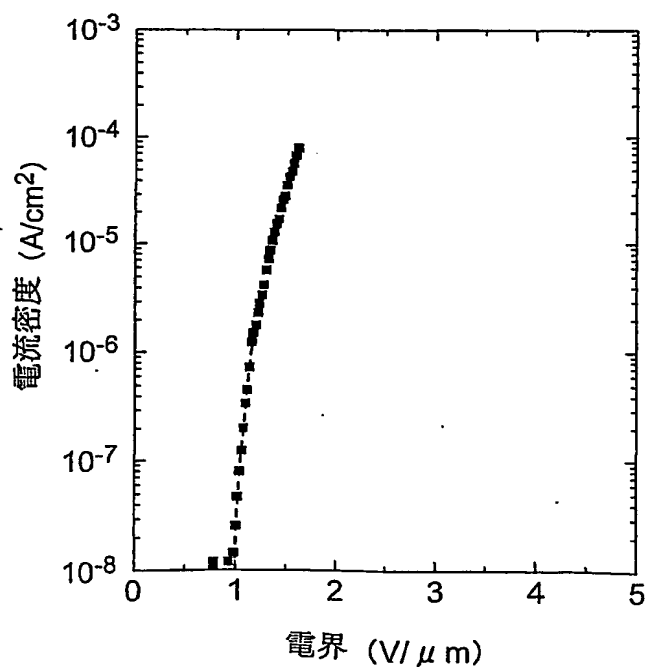


FIG. 8A

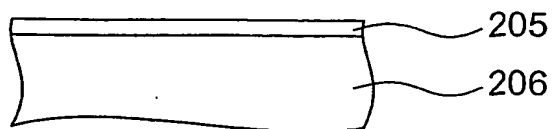


FIG. 8B

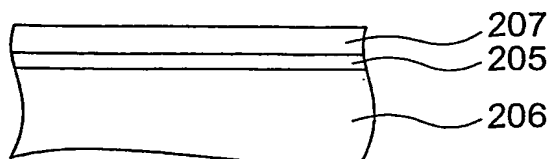


FIG. 8C

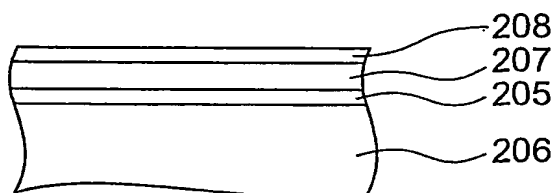


FIG. 8D

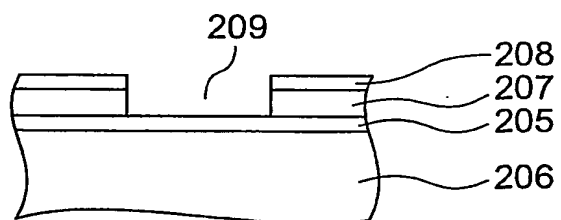


FIG. 8E

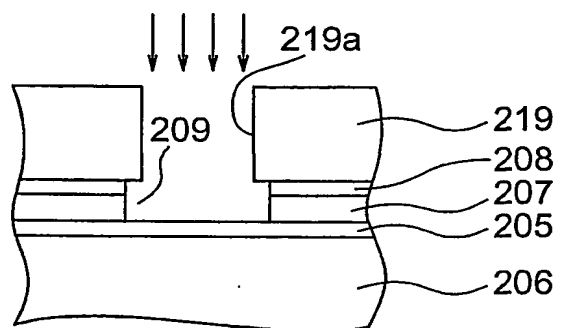


FIG. 8F

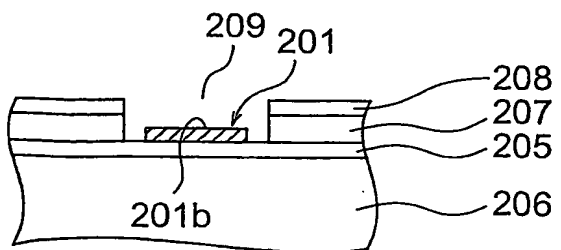




FIG. 9

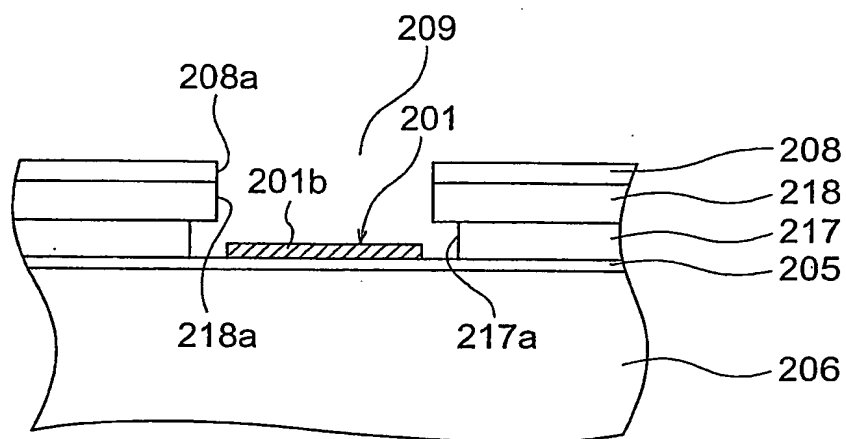


FIG. 10

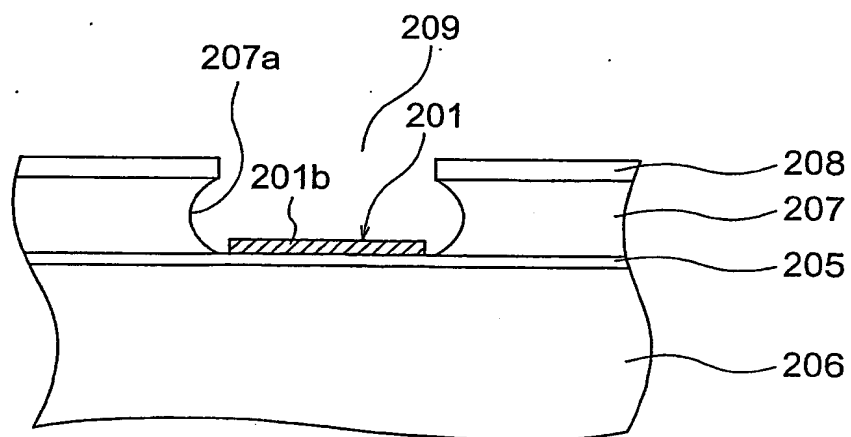


FIG. 11

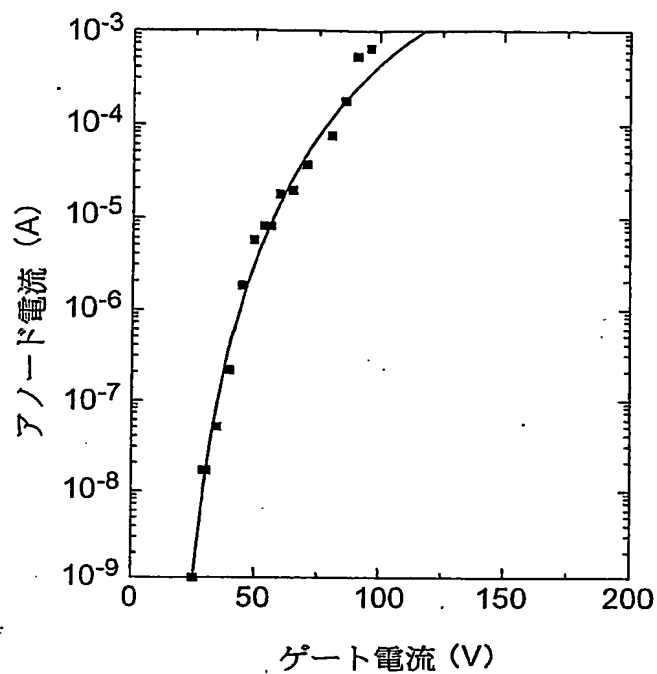
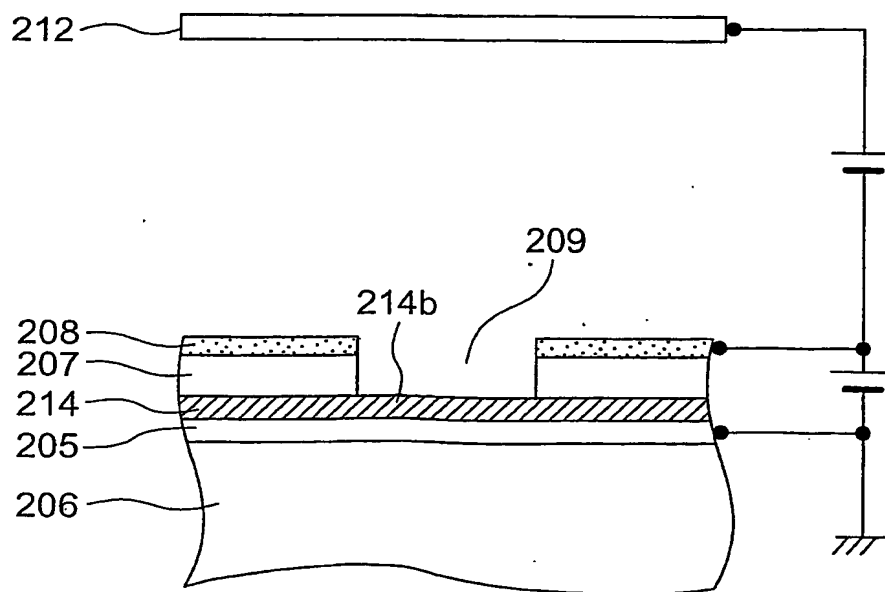
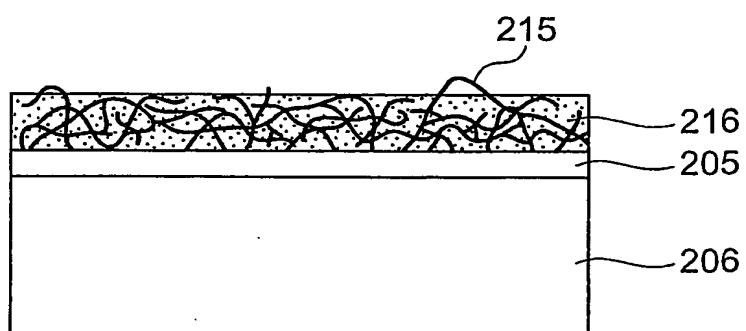


FIG. 12



差替え用紙 (規則26)

FIG. 13



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01J9/02, 1/304, 31/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01J9/02, 1/304, 31/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-277002 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 06 October, 2000 (06.10.2000), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	16, 18-20, 23 21, 25, 27-30
Y	JP 2000-311578 A (Sharp Corporation), 07 November, 2000 (07.11.2000), Par. Nos. [0058], [0038] to [0055]; Fig. 2 (Family: none)	21
Y	JP 2000-285795 A (Sony Corporation), 13 October, 2000 (13.10.2000), Par. Nos. [0029] to [0034]; Figs. 6 to 9 (Family: none)	25, 27-30
A	WO 99/28939 A1 (Printable Field Emitters, Limited), 10 June, 1999 (10.06.1999), page 21, Fig. 7 & GB 2332089 A & JP 2001-525590 A & EP 1036402 A1	5-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 February, 2002 (07.02.02)

Date of mailing of the international search report  
19 February, 2002 (19.02.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10276

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	EP 1096533 A1 (Lucent Technologies, Inc.), 02 May, 2001 (02.05.2001), Full text; Figs. 1(A) to 1(D) & JP 2001-130904 A & US 6277318 B1	1-4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10276

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 4, 11, 14, and 15 relate to a technology to form a pattern by using a solution for dissolving a binder, and rubbing off a carbon nano-tube to remove the carbon nanotube.

Claims 5 to 10, 12, and 13 relate to the removal of a carbon nanotube by a dry etching method and to the material of a mask.

Claims 16 to 30 relate to a technology to form an emitter with a stacked structure of binder layers and carbon nanotube layers.

These inventions do not form a single general inventive concept.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01J9/02, 1/304, 31/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01J9/02, 1/304, 31/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-277002 A (松下電器産業株式会社) 2000. 10. 06 全文, 図1-3 (ファミリーなし)	16, 18-20, 23 21, 25, 27-30
Y	JP 2000-311578 A (シャープ株式会社) 2000. 11. 07 段落【0058】, 【0038】-【0055】, 図2 (ファミリーなし)	21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 02. 02

国際調査報告の発送日

19.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

堀部 修平

2G 9215

電話番号 03-3581-1101 内線 3225

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-285795 A (ソニー株式会社) 2000. 10. 13 段落【0029】-【0034】，図6-9 (ファミリーなし)	25, 27-30
A	WO 99/28939 A1 (PRINTABLE FIELD EMITTERS LIMITED) 1999. 06. 10, 第21頁, Figure 7 & GB 2332089 A & JP 2001-525590 A & EP 1036402 A1	5-15
P, A	EP 1096533 A1 (LUCENT TECHNOLOGIES INC.) 2001. 05. 02, 全文, FIG. 1A-1D & JP 2001-130904 A & US 6277318 B1	1-4



## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-4, 11, 14, 15はバインダーを溶解する溶液を用いるとともに、カーボンナノチューブを擦り落としてカーボンナノチューブを除去し、パターンを形成する技術に関するものである。

請求の範囲5-10, 12, 13は、カーボンナノチューブをドライエッチング方法により除去するものであって、マスクの材料に関するものである。

請求の範囲16-30は、エミッタをバインダ層とカーボンナノチューブ層の積層構造により形成する技術に関するものである。

これらの各発明は、単一の一般的発明概念を形成していない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。